

Nichtlineare optische Spektroskopie an der Galliumphosphid-Silizium(001)-Grenzfläche



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Phys.
Kristina Brixius (geb. Klaß)
aus Osann-Monzel

Universitätsstadt Marburg, 2014

Als Dissertation angenommen am: 16.05.2014
Tag der mündliche Prüfung: 28.05.2014
Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Kerstin Volz
Hochschulkennziffer: 1180

BRIXIUS, Kristina:

Nichtlineare optische Spektroskopie an der Galliumphosphid-Silizium(001)-Grenzfläche,
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2014

Zur Prüfung eingereichte Version

Textsatz durch den Autor mit L^AT_EX

THE INTERFACE IS THE DEVICE!

HERBERT KROEMER

Inhaltsverzeichnis

Titel	I
Inhaltsverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	5
2.1 Modellsystem GaP/Si(001)	5
2.1.1 Geometrische Struktur	6
2.1.2 Kristalldefekte	7
2.1.3 Elektronische Struktur	9
2.2 Grundlagen der optischen Frequenzverdopplung	12
2.2.1 Makroskopische Beschreibung	13
2.2.2 Mikroskopische Beschreibung	15
2.2.3 Rotationsanisotropie	16
2.2.4 Feldverstärkte optische Frequenzverdopplung	23
2.2.5 Zeitaufgelöste optische Frequenzverdopplung	26
2.3 Kohärente Phononenspektroskopie	31
2.3.1 Ramanstreuung an Zinkblendestrukturen	31
2.3.2 Generation und Detektion	33
2.3.3 Phonon-Plasmon-gekoppelte Moden	35
3. Experimentelles	37
3.1 Lasersystem und optischer Aufbau	37
3.1.1 Lasersystem	37
3.1.2 Optischer Aufbau zur RASHG und TRSHG	39
3.1.3 Charakterisierung der Laserimpulse	41
3.2 Laserheizen	42
3.3 Datenverarbeitung der Shakerdaten	44
3.4 Probenpräparation	46
4. Rotationsanisotropie der GaP/Si(001)-Grenzfläche	49
4.1 Abhängigkeit der SH-Antwort von der Probenpräparation	49

4.1.1	Quantitative Analyse	54
4.1.2	Feldverstärkte SHG an GaP/Si	56
4.1.3	Korrelation mit TEM	58
4.1.4	Interpretation	60
4.2	Abhängigkeit der SH-Antwort von der Probendicke	66
4.2.1	Anregeintensität	66
4.2.2	Rotationsanisotropie	68
4.2.3	Hauptphase/Antiphase-Verhältnis	72
4.2.4	Interferenzeffekte in GaP	76
4.3	Zusammenfassung	81
5.	Transiente optische Frequenzverdopplung an der GaP/Si(001) Grenzfläche	83
5.1	TRSHG an verschiedenen GaP/Si-Grenzflächen	83
5.1.1	Azimutale Probenorientierung	86
5.1.2	Anregeintensität	87
5.1.3	Probendicke	89
5.1.4	Probentemperatur	91
5.1.5	Polarisation des Anregeimpulses	92
5.2	Ratengleichungsmodell	94
5.3	Diskussion und elektronisches Anregungsschema	105
5.4	Zusammenfassung	111
6.	Kohärente Phononenspektroskopie an GaP und GaP/Si(001) . . .	113
6.1	Transiente Reflektivität	113
6.2	Diskussion	116
6.2.1	Phononen im Galliumphosphid Festkörper	117
6.2.2	Phononen in der GaP/Si(001)-Heteroschicht	120
6.3	Zusammenfassung	132
6.4	Ausblick: Phononennachweis mit SHG	133
7.	Zusammenfassung	135
8.	Summary	139
A.	Anhang	141
A.1	Aufbau kohärente Phononenspektroskopie	141
A.2	Optische Übergänge in GaP und Si	143
A.3	Probentabelle	146
	Literaturverzeichnis	160

Abbildungsverzeichnis	164
Tabellenverzeichnis	165
Liste der Publikationen	167
Wissenschaftlicher Werdegang	171
Danksagung	173

Die Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit präsentiert werden, wurden am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik von Prof. Dr. Ulrich Höfer sowie im *laboratory of ultrafast dynamics* an der *University of Pittsburgh, USA*, bei Prof. Hrvoje Petek, Ph. D., durchgeführt.

Die Abbildungen sind in der gesamten Arbeit in englischer Sprache beschriftet. In Anlehnung an die englischsprachige Fachliteratur, wurde als Dezimaltrennzeichen durchgängig ein Punkt anstelle eines Kommas verwendet.

Kapitel 1

Einleitung

Noch in diesem Jahr will INTEL mit der Broadwell CPU (engl.: *central processing unit*) den 14 nm-Technologieknoten einführen. Im Wesentlichen wird damit die kleinste herstellbare Strukturgröße bezeichnet, beispielsweise das halbe Abstandsmaß zweier Leiterbahnen in einem Prozessor. Die fortschreitende Miniaturisierung, welche in der Halbleiterindustrie mit dem Begriff *Die-Shrink* (dt.: schrumpfender Integrierter Schaltkreis) bezeichnet wird, führt zu immer verfeinerten Leiterstrukturen und verkleinerten Chip-Modellen. Die spezialisierten und optimierten Verfahrenstechniken ermöglichen die Herstellung einzelner Komponenten auf Nanometerskala. Dies verdeutlicht, dass die Grenzfläche im Vergleich zum Volumenkristall eine immer wichtigere Rolle einnimmt. Es ergeben sich neue elektronische und optische Eigenschaften von Bauteilen, die immer mehr von den Grenzflächen dominiert werden.

Interessanterweise konnte die physikalische Grundlagenforschung, die ursprünglich die Basis für diese Entwicklung gelegt hat, mit dieser rasanten technologischen Entwicklung nicht Schritt halten. Nach wie vor ist unser Verständnis der Grenzflächen dem der Volumeneigenschaften von Festkörpern weit unterlegen. Dies gilt sowohl für die atomare Struktur, mehr aber noch für die elektronischen und optischen Eigenschaften und insbesondere für die Dynamik des Ladungs- und Energietransfers. Aber auch wenn man die enormen Fortschritte, welche die Oberflächenphysik in den letzten 30 Jahren bei der Aufklärung der Struktur und der atomaren Kontrolle von Festkörperoberflächen gemacht hat, betrachtet, so klafft eine enorme Lücke, wenn man versucht dieses Wissen auf innere Grenzflächen zwischen zwei Festkörpern zu übertragen. Dies liegt unter anderem daran, dass sich einige der erfolgreichsten Methoden der Oberflächenphysik, die Rastertunnelmikroskopie und viele Elektronenspektroskopien nicht auf Grenzflächen anwenden lassen, die unter vielen Atomlagen eines anderen Festkörpers vergraben sind. Eine wichtige Herausforderung der modernen Materialwissenschaften ist daher die Entwicklung von geeigneten experimentellen Methoden, die es ermöglichen, die inneren Festkörpergrenzflächen atomar zu charakterisieren und elementare Anregungen an solchen Grenzflächen zu untersuchen. Nur so wird es möglich sein, ein detailliertes mikroskopisches Verständnis der Struktur und Dynamik innerer Grenzflächen zu erlangen.

Einen wichtigen Beitrag dazu kann die Weiterentwicklung optischer Spektrosko-

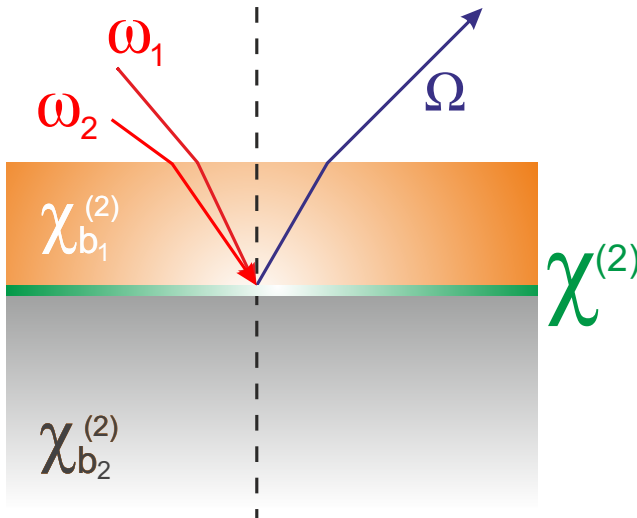


Abb. 1.1: Phänomenologische Darstellung der optischen Summenfrequenzerzeugung an einer vergrabenen, inneren Grenzfläche. Die einfallenden elektrischen Felder ω_1 und ω_2 erzeugen an der Grenzfläche eine nichtlineare Polarisation. Die nichtlineare Suszeptibilität χ , welche an der Grenzfläche vorliegt, determiniert die Intensität der Summenfrequenz $\Omega = \omega_1 + \omega_2$. Bei nicht inversionssymmetrischen Materialien liefern in Dipolnäherung auch die jeweiligen Festkörper Beträge zum Signal. Im Spezialfall der optischen Frequenzverdopplung besitzen die beiden einfallenden Wellen die gleiche Frequenz.

prien liefern. Optische und laserspektroskopische Untersuchungen sind nicht invasiv und erlauben grundsätzlich die zerstörungsfreie Untersuchung von Materialien. Außerdem ist die Eindringtiefe des sichtbaren Lichts bei vielen Halbleitermaterialien groß genug, um innere Grenzflächen von Heterosystemen zu erreichen. Die optische Antwort einer Festkörperstruktur, die sich aus zwei oder mehr Materialien zusammensetzt, ist jedoch im Allgemeinen sehr komplex. In dieser Situation ist es schwierig, das Signal der Grenzfläche von den meist prominenten Festkörperbeiträgen zu isolieren. Eine Möglichkeit der selektiven Detektion des Grenzflächensignals bietet die optische Frequenzverdopplung (engl.: *second-harmonic generation*, SHG), ein Spezialfall der Summenfrequenzerzeugung (vgl. Abb. 1.1). Die Erzeugung der zweiten Harmonischen ist in Dipolnäherung im Volumen zentrosymmetrischer Materialien, wie Silizium (Si), nämlich aus Symmetriegründen verboten. Bereiche, in denen die Inversionssymmetrie hingegen gebrochen ist, wie beispielsweise die Oberfläche und die Grenzfläche, tragen vergleichsweise stark zur Erzeugung des 2ω -Signals bei und können dadurch sehr spezifische Informationen liefern [1–3]. Selbst für nicht inversionssymmetrische Materialien, wie Galliumphosphid (GaP), bei denen ein Festkörperbeitrag das Gesamtsignal dominiert, existieren grenzflächensensitive experimentelle Geometrien [4].

Die SHG kann einerseits einen Beitrag zur strukturellen Analyse leisten, denn sie reagiert sensitiv auf kleinste Störungen der Symmetrie, und sie liefert andererseits auch einen Zugang zur elektronischen Struktur. Jedoch liegt ihre eigentliche Stärke darin, dass sie – in Kombination mit Anrege-/Abfragetechniken – insbesondere die Untersuchung dynamischer Vorgänge ermöglicht [5–7]. So konnten mit dieser Methode Rückschlüsse auf die Elektronendynamik in wohldefinierten Oberflächenzuständen gezogen werden [8–10] und ebenfalls wurde sie zur Untersuchung der Dynamik des Ladungstransfers an Grenzflächen verwendet [11–14]. Der vorherrschende Effekt ist bei

ersterem die Verstärkung der nichtlinearen Antwort durch die Anwesenheit von elektronischen Zuständen, die resonant mit der Fundamentalen oder der zweiten Harmonischen liegen. Bei letzterem kommt es zum Aufbau eines elektrischen Feldes senkrecht zur Grenzfläche, welches den sogenannten EFISH-Effekt (engl: *electric field induced second-harmonic*) zur Folge hat. Dabei wird durch ein senkrechtes elektrisches Feld die Symmetrie in den grenzflächennahen Schichten gebrochen; eine zusätzliche Quelle der zweiten Harmonischen entsteht [15, 16]. Die Dynamik beider Prozesse kann mit der zeitaufgelösten SHG effizient abgefragt werden.

Es ist jedoch oftmals schwierig, die Ergebnisse rein optischer Methoden eindeutig zu interpretieren, weshalb der Vergleich mit Komplementärmethoden unumgänglich ist. Eine adäquate experimentelle Methode ist die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *transmission electron microscopy*, TEM); mit ihr kann eine Auflösung im Sub-Ångström-Bereich erzielt werden. Die direkte Darstellung der Struktur eines Festkörpers einschließlich seiner Grenzflächen mit atomarer Auflösung ist möglich. Die chemische Sensitivität erlaubt zusätzlich die detaillierte Analyse der Stöchiometrie der Grenzfläche. Die Heterostruktur GaP/Si(001) wurde bereits sehr intensiv mittels TEM-Messungen untersucht; hier seien nur einige wenige der vielen Publikationen genannt [17–22]. Die Korrelation atomar aufgelöster Grenzflächenstrukturen mit den optischen Spektren trägt zu einer verbesserten Interpretation selbiger bei. Zudem erlaubt die metallorganische Gasphasenepitaxie bei tiefen Temperaturen die kontrollierte und gezielte Manipulation der strukturellen Eigenschaften der Heterostruktur, das heißt von sowohl der Grenzfläche als auch von der GaP-Schicht selbst. Unter diesen Voraussetzungen stellt die Heterostruktur zwischen GaP und Si ein ideales Modellsystem einer Grenzfläche zwischen einem polaren und einem nichtpolaren indirekten Halbleiter dar.

In dieser Arbeit werden die opto-elektronischen Eigenschaften dieser Modellgrenzfläche mit der Rotationsanisotropie der optischen Frequenzverdopplung sowie der zeitaufgelösten SHG untersucht. Außerdem wird die kohärente Phononenspektroskopie verwendet, um zusätzliche Einblicke in die phononischen Eigenschaften und insbesondere die Elektron-Phonon Kopplung der Heterostruktur zu gewinnen. Ziel ist es dabei die Stärken optischer Methoden zu präsentieren. Die Informationen aus der nichtlinearen optischen Spektroskopie zusammen mit den strukturellen Erkenntnissen aus TEM-Messungen stellen eine hervorragende Kombination zur Untersuchung der GaP/Si-Heterostruktur dar.

Gliederung der Arbeit: In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen dargestellt. Dazu wird neben der Beschreibung des Modellsystems GaP/Si(001) insbesondere auf die optische Frequenzverdopplung und die phänomenologische Beschreibung der Rotationsanisotropie eingegangen. Außerdem wird eine Einführung in die kohärente Phononenspektroskopie gegeben. Kapitel 3 beschreibt den zur Durchführung der Experimente verwendeten optischen Aufbau, die wichtigen Eigenschaften der Proben

sowie ein mögliches Heizen selbiger durch Laserbeschuss.

Kapitel 4 präsentiert die SHG-Rotationsanisotropie der GaP/Si(001)-Heterostruktur. Diese unterscheidet sich deutlich vom Si- und GaP-Wafer. Das neue, starke isotrope Signal wird, den Ergebnissen nach zu urteilen, aufgrund eines elektrischen Feldes im Bereich der Bandanpassung an der Grenzfläche erzeugt. Es wird gezeigt, dass das Signal der Heterostruktur durch die Beschaffenheit der Grenzfläche sowie der GaP-Schicht modifiziert werden kann. Zudem wird eine systematische Variation der nicht-linearen Antwort als Funktion der Schichtdicke gemessen und interpretiert. Auch hier deuten die Resultate auf eine an der Grenzfläche lokalisierte Quelle für das 2ω -Signal hin. In Kapitel 5 liegt der Fokus auf transienten Phänomenen an der GaP/Si(001)-Grenzfläche. Die Detektion der zeitaufgelösten SHG zeigt einen drastischen Anstieg der zweiten Harmonischen, der sich merklich von den Ergebnissen der reinen Si- und GaP-Probe abhebt; die starke Signalerhöhung übertrifft die zuvor bei Oberflächen gemessenen Effekte um ein Weites. Durch die systematische Variation der Anregungsintensität, der Probenbeschaffenheit sowie der Polarisierung des Anregimpulses können mit einem Ratengleichungsmodell gezielt Parameter extrahiert werden, die auf einen Ladungstransfer an der Grenzfläche hindeuten. Mit der kohärenten Phononenspektroskopie, deren Ergebnisse im letzten Kapitel vorgestellt werden, kann eine neue grenzflächenspezifische Phononenmode gemessen werden, welche weder im Si noch im GaP auftritt. Die Diskussion wird zeigen, dass diese zuvor unbekannte Mode im Zusammenhang mit der geometrischen Struktur der Antiphasengrenzen an der Grenzfläche steht. In den Kapiteln 4 bis 6 erfolgt ein Vergleich der Daten mit den Erkenntnissen aus TEM-Messungen.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis des Forschungsgegenstands dieser Arbeit sowie der experimentellen Methoden notwendig sind. Zu Beginn wird das Modellsystem Galliumphosphid/Silizium(001) (GaP/Si(001)) näher beleuchtet und die bisher gewonnenen Erkenntnisse, vor allem aus Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen, beschrieben. Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels soll jedoch in der Behandlung der optischen Frequenzverdopplung liegen. Es erfolgt eine phänomenologische Beschreibung der Rotationsanisotropie sowie eine Einführung in die zeitaufgelöste SHG. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Einführung in die kohärente Phononenspektroskopie.

2.1 Modellsystem Galliumphosphid auf Silizium(001)

Eines der erfolgversprechendsten und interessantesten Modellsysteme einer Grenzfläche zwischen einem polaren und einem nicht-polaren anorganischen Halbleiter ist die GaP/Si-Grenzfläche. Einer der Hauptgründe dafür ist, dass diese beiden Halbleiter mit nur 0.36 % kaum Unterschiede in der Gitterkonstante aufweisen, was eine hervorragende Voraussetzung für ein defektfreies Wachstum innerhalb der metallorganischen Gasphasenepitaxie (engl.: *metalorganic chemical vapor phase epitaxy*, MOVPE) darstellt. Wie in Abb. 2.1 a) angedeutet, liegen jedoch deutliche Unterschiede innerhalb der elektronischen Struktur der beiden indirekten Halbleiter vor. Dennoch, die Heterostruktur besticht durch ihre mögliche zukünftige technologische Relevanz. Die Herstellung optoelektronischer Bauelemente sowie kostengünstiger Tandemsolarzellen auf Siliziumbasis rückt in greifbare Nähe [19, 23]. Sogar die Realisierung eines Lasers auf Basis dieses Materialsystems, der theoretisch problemlos in den CMOS-Prozess (engl.: *complementary metal-oxide-semiconductor*) eingebunden werden kann, ist bereits geglückt [24]. Der bedeutendste Grund für das Interesse an dieser Grenzfläche ist jedoch die Kontrolle der strukturellen Eigenschaften von sowohl der Grenzfläche als auch der GaP-Schicht, die durch die Epitaxie bei tiefen Temperaturen möglich ist. Hinzu kommt die unglaubliche Fülle an Erkenntnissen, die vor allem mittels Trans-

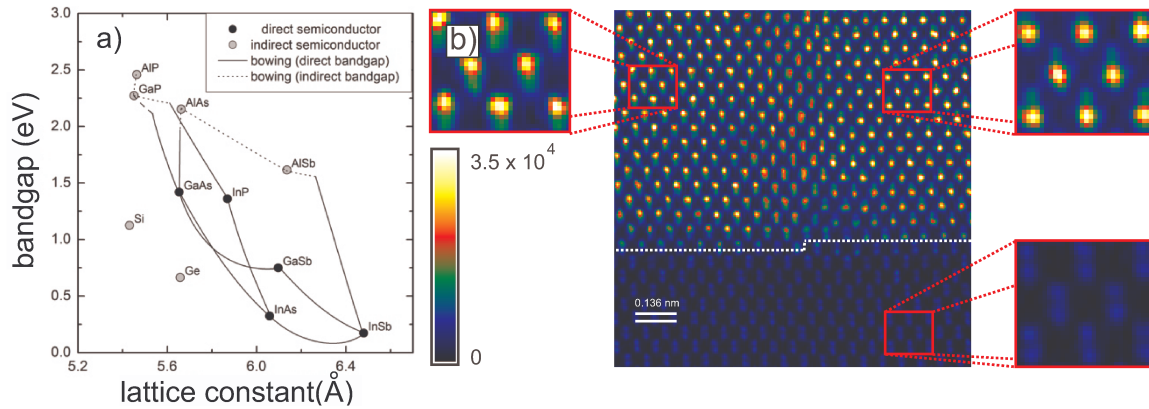


Abb. 2.1: a) Die sogenannte *semiconductor landscape* (engl. für Halbleiterlandschaft) trägt die Bandlücken verschiedener direkter als auch indirekter Halbleiter als Funktion der Gitterkonstante auf [25]. b) TEM-Aufnahme der GaP/Si-Grenzfläche [26]; die gestrichelte Linie deutet den Übergang zwischen Silizium (unten) und GaP (oben) an.

missionselektronenmikroskopie (engl.: *transmission electron microscopy*, TEM) [17–22, 27, 28], Reflexionsanisotropiespektroskopie (engl.: *reflectance anisotropy spectroscopy*, RAS) [29–31] und niederenergetischer Elektronenmikroskopie (engl.: *low energy electron microscopy* (LEEM)) [32] gewonnen wurden; in Abb. 2.1 b) ist ein hochauflöses TEM-Bild zu sehen. Die gestrichelte Linie deutet die Grenzfläche zwischen GaP und Si an. Die hohen Streuintensitäten entstehen bei Ga-Atomen, weshalb die gelben Punkte in der Abbildung mit Ga-Atomen gleichgesetzt werden können.

2.1.1 Geometrische Struktur

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur, bei der zwei kubisch-flächenzentrierte (engl.: *face centered cubic*, fcc) Untergitter um ein Viertel der Raumdiagonale in [111]-Richtung gegeneinander verschoben sind. Diese Struktur liegt bei allen Elementen der vierten Hauptgruppe vor, sie entsteht durch die vier Valenzelektronen. Die 3 *p*-Orbitale überlagern sich mit dem *s*-Orbital zu vier gleichwertigen sp^3 -Hybridorbitalen, welche eine kovalente tetragonale Bindung zu vier Nachbaratomen ausbilden können. Die Bindungen nehmen dabei den maximalen gegenseitigen Abstand von 109° ein. Der III/V-Verbindungshalbleiter Galliumphosphid liegt in der Zinkblendestruktur vor, die sich von der Diamantstruktur lediglich darin unterscheidet, dass das verschobene Gitter von einer anderen Atomart gebildet wird. In einer möglichen Anordnung besteht das Gitter, dessen Zentrum im Ursprung liegt, aus Galliumatomen und das um $[1/4, 1/4, 1/4]$ verschobene Gitter aus Phosphoratomen [33, 34]. Zusätzlich spricht man bei polaren Kristallen von einer Phase und einer Antiphasen [35]. Ein Wechsel zwischen diesen beiden Phasen geschieht durch eine Kristallinversion, bei der Gitter und Untergitter die Plätze tauschen. In Abbildung 2.2 sind die Projektionen der Einheits-

zellen von sowohl Diamantstruktur als auch Zinkblendestruktur dargestellt. Dabei sind Ga-Atome gelb dargestellt und P-Atome schwarz, Si-Atome werden im Weiteren durch rote Kreise dargestellt. Je nach Blickrichtung ist der Kristall in der Zinkblendestruktur folglich entweder Ga-polar, wenn in der von Ga und P geformten Hantel (engl.: *dumbbell*) das Ga-Atom oben sitzt (vgl. Abb. 2.2 e)), und entsprechend P-polar, wenn das obere Atom des *dumbbell* P ist (vgl. Abb. 2.2 f)). In der Diamantstruktur ist eine solche Unterscheidung nicht möglich.

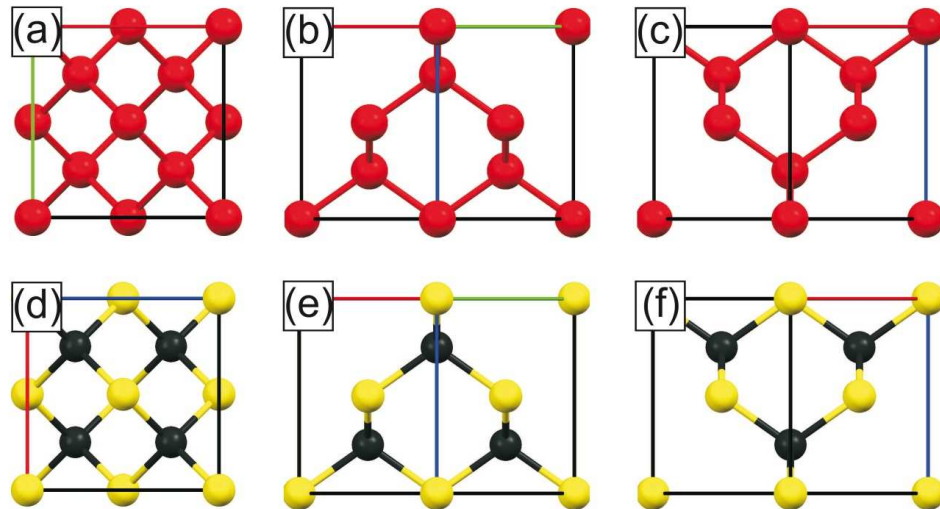


Abb. 2.2: Projektionen der Einheitszelle für die Diamantstruktur, wie Si (oben), und eines Zinkblendekristalls, wie GaP (unten). a) und d) zeigen jeweils die Projektion in die $[001]$ -Richtung, b) und e) in die $[\bar{1}10]$ -Richtung und c) und f) in die $[110]$ -Richtung. Abbildung aus Referenz [36].

Der Mangel an experimentellen Methoden verwehrt unlängst den Zugang zur geometrischen Struktur der GaP/Si-Grenzfläche. Theoretische Arbeiten lieferten bereits 1978 Ansätze für mögliche stabile Grenzflächen zwischen polaren und nicht-polaren Materialien [37]. Für GaP/Si folgte erst 1985 durch Maree und Mitarbeiter erste experimentelle Ergebnisse mittels TEM [27]. Lange Zeit glaubte man, dass zwischen den beiden Materialien aufgrund der nahezu gleichen Gitterkonstanten eine „hyperabrupte“ Grenzfläche vorliegt [27, 28, 38]. Es zeigt sich allerdings im kommenden Abschnitt, dass dies nicht der Fall ist.

2.1.2 Kristalldefekte

Der nur geringe Unterschied der Gitterkonstanten ermöglicht ein nahezu gitterangepasstes Abscheiden von GaP auf Si. Beim heteroepitaktischen Wachstum treten jedoch einige Herausforderungen auf, diese sind hier lediglich in Teilen aufgelistet, nähere Informationen sind den entsprechenden Referenzen zu entnehmen. Neben Defekten wie

Zwillinge und Stapelfehler [20] sowie tetragonale Verzerrungen [23, 36] kann es vor allem zum Ausbilden von Antiphasengrenzen (engl.: *anti-phase boundaries*, APB) [22] kommen. An einer APB wechselt der Kristall seine Polarität und es kommt in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur zu unterschiedlichen Laufrichtungen dieser Grenzen. Dies führt zu geometrischen Strukturen in der jeweiligen Phase. Eine Auswahl dieser möglichen Strukturen ist in Abb. 2.3 dargestellt.

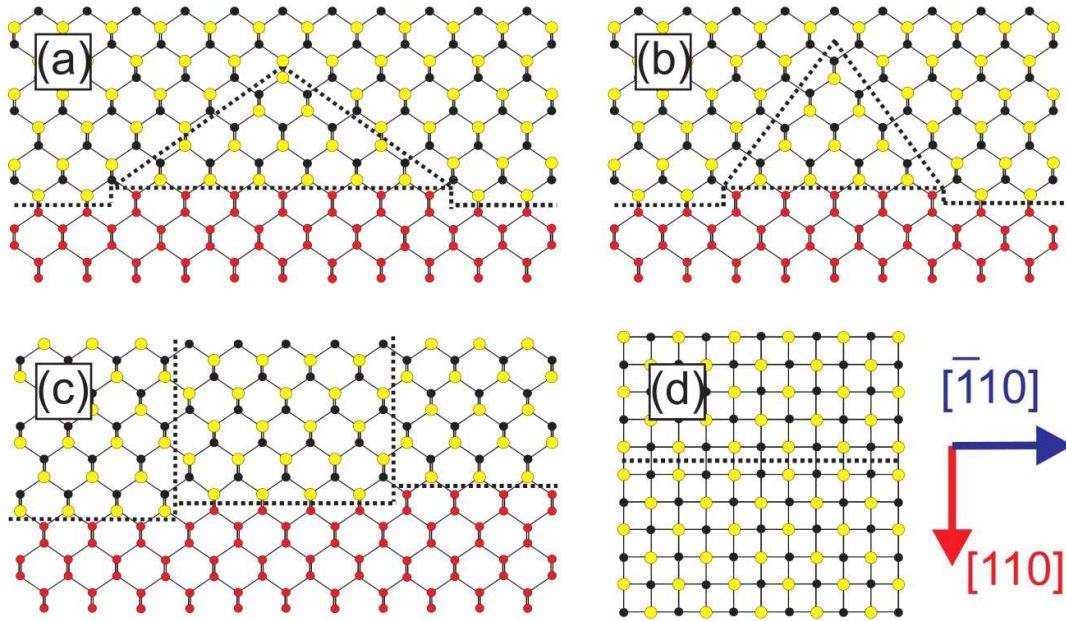


Abb. 2.3: Variation an geometrischen Formen von Antiphasen, wie sie von Beyer und Mitarbeitern experimentell ermittelt wurden. Abbildung aus Ref. [20, 36].

Quellen für APBs sind immer monoatomare Stufen und ungerade Vielfache davon. Je nach Anteil im Gesamtkristall wird zwischen Haupt- und Antiphasen unterschieden, der geringere Anteil wird als Antiphasendomäne (engl.: *anti-phase domain*, APD) bezeichnet. Die Grenzen zeichnen sich durch homopolare Bindungen aus und gelten deshalb als geladene Defekte, die sowohl das Wachstum behindern als auch eine ungewollte Dotierung hervorrufen können. Zudem behindern sie maßgeblich den Ladungstransport entlang der Schicht und verringern somit die Effizienz möglicher Bauteile. Verläuft die Grenze wie in Abb. 2.3 c) dargestellt auf einer $\{110\}$ -Ebene, so ist sie makroskopisch ladungsneutral, wie es kürzlich sehr detailliert diskutiert wurde [22]. Eine solche APB ist auch im eingangs gezeigten TEM-Bild Abb. 2.1 b) erkennbar. Wird durch das Wachstum ein Abknicken auf $\{112\}$ -Ebenen begünstigt, liegt ebenfalls makroskopische Ladungsneutralität vor. Knicken die APBs jedoch auf $\{111\}$ -Ebenen ab, so führen ausnahmslos Ga-Ga- oder P-P-Bindungen zu einem Ladungsdefizit, respektive zu einem Ladungsüberschuss (vgl. Abb. 2.3 b)). Diese Art von Defekten können auch Quellen von Kristallverspannungen sein [23]. Es treten

unter anderem auch unterschiedliche Terminierungen der Grenzfläche auf. So wurde gezeigt, dass unter speziellen Wachstumsbedingungen die Si-P-Bindungen gegenüber den Si-Ga-Bindungen an der Grenzfläche überwiegen können [23, 36]; dies kann vor allem die elektronische Struktur beeinflussen.

Beim Aufbruch der Kristallperiodizität, wie es an der Grenzfläche der Fall ist, liegen beim polaren GaP-Kristall zudem potentiell freie Ladungsträger vor. Diese können beispielsweise beim Ausbilden von ausschließlich Si-Ga-Bindungen zu einem lokalen Ladungsdefizit an der Grenzfläche führen. Der Kristall versucht dem mit einem Austausch von Atomplätzen im Siliziumkristall entgegenzuwirken, aus der vermeintlich abrupten Grenzfläche entsteht ein durchmischter ca. 7-8 Atomlagen breiter, energieminimierter Bereich [36]. Demnach weist die Grenzfläche nicht die 1984 erstmals angenommene Abruptheit auf [38].

2.1.3 Elektronische Struktur

Bei der Wechselwirkung von Elektronen mit dem Atomkern entstehen diskrete Energieniveaus. Im Festkörper hingegen überlagern sich die Wellenfunktionen der Elektronen und verschmieren somit zu breiten Bändern. Das Bloch-Theorem beschreibt die Bewegung der Elektronen im periodischen Potential der Atomrümpfe. Dazu werden die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung als Produkt einer ebenen Welle mit einer gitterperiodischen Blochfunktion gebildet. Die abgeleitete Dispersionskurve $E(\vec{k})$ beschreibt dann die Energiezustände der Elektronen als Funktion des Wellenvektors \vec{k} . Diese Einteilchen-Theorie reicht aus, um die Entstehung der Bandstruktur, welche für Halbleiter üblich ist, zu erklären. Energetisch liegen dabei bei $T = 0$ K drei Regionen vor: das letzte mit Elektronen vollbesetzte Band (engl.: *valence band*, VB), die Bandlücke (engl.: *band gap*), in der keine elektronischen Zustände erlaubt sind, und das unbesetzte Leitungsband (engl.: *conduction band*, CB). Die Fermienergie E_F liegt energetisch in der Mitte der Bandlücke, der Halbleiter ist zunächst elektrisch isolierend. Erst durch thermische oder optische Anregung gelingt es Elektronen in das Leitungsband anzuregen, zurück bleibt ein Loch im Valenzband; beide Teilchen können nun zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Beim Isolator hingegen ist die Bandlücke mit $E_{\text{gap}} > 3.5$ eV zu groß, um durch thermische oder optische Anregung Elektronen ins Leitungsband anzuregen [33, 34].

Generell wird durch den Verlauf der Bandstruktur zwischen direktem und indirektem Halbleiter unterschieden. Bei ersterem liegt das Leitungsbandminimum am Γ -Punkt des reziproken Raumes direkt oberhalb des Valenzbandmaximums, während es bei indirekten Halbleitern an einem anderen ausgezeichneten Punkt im k -Raum liegt. Der geringe Photonenimpuls generiert nur senkrechte Übergänge im reziproken Raum, weshalb bei indirekten Halbleitern ein Phonon notwendig ist, um den optischen Übergang, sei es die Anregung oder die Rekombination von Ladungsträgern, zu realisieren. Die Beteiligung von zwei Teilchen bzw. Quasiteilchen macht den Prozess

unwahrscheinlicher [33, 34].

Sowohl Si als auch GaP sind indirekte Halbleiter, deren indirekte Bandlücke bei 1.12 eV bzw. 2.26 eV und deren direkte Bandlücke bei 3.4 eV bzw. 2.78 eV liegt [39]. Für den realen Halbleiter kommen noch unterschiedliche Lochbänder, nämlich das schwere und das leichte Lochband hinzu; es sei hier auf weitere Literatur verwiesen [33, 34]. In Abb. 2.4 sind Informationen zur Bandstruktur der verwendeten Materialien Si und GaP in einer Übersicht dargestellt [40]. Zudem ist im unteren Teil die logarithmische Ableitung der Reflektivität als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Temperaturen abgebildet, es können die verschiedenen optischen Übergänge identifiziert werden. Die Energien der optischen Übergänge sind in Anhang A.2 detailliert aufgelistet.

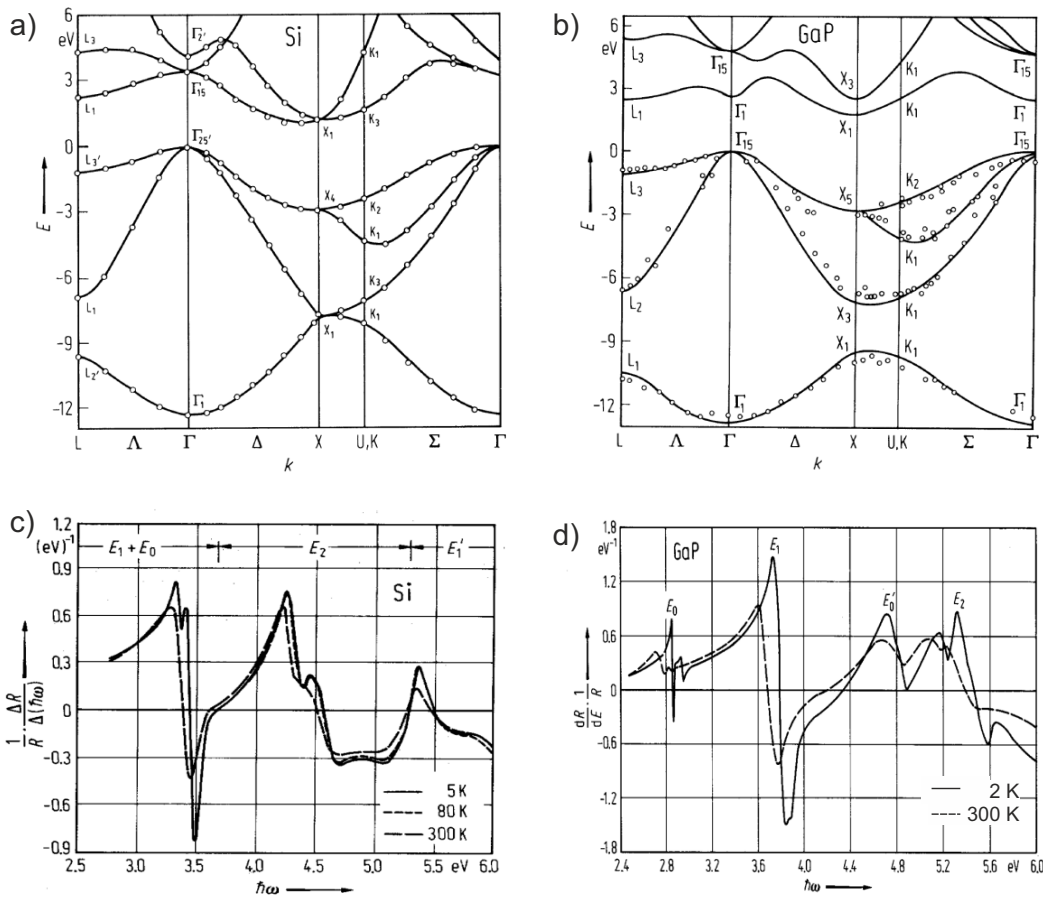


Abb. 2.4: a) Bandstruktur von Si [41]. b) Bandstruktur von GaP [42]. c) Logarithmische Ableitung der Reflektivität für Si bei verschiedenen Temperaturen [43]. d) Logarithmische Ableitung der Reflektivität für GaP bei verschiedenen Temperaturen [44]. Alle Abbildungen entstammen der Zusammenfassung in Ref. [40].

Es ist unbedingt notwendig, neben der berechneten Bandstruktur auch die lokalen Zustandsdichten zu beachten, denn diese tragen letztlich zur Wahrscheinlichkeit eines

optischen Übergangs bei. Die Besetzungsdichte folgt dabei quantitativ dem Zusammenhang $n(E) = 2f(E)Z(E)$ mit der Zustandsdichte $Z(E)$ und der Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E)$, die einer Fermi-Dirac-Verteilung gehorcht:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1}.$$

Es ist k_B die Boltzmannkonstante und E_F die Fermi-Energie, die der Energie des höchsten besetzten Zustandes bei $T = 0$ K entspricht. Die Zustandsdichte folgt im dreidimensionalen Kristall dem Zusammenhang

$$Z(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum \hbar und der effektiven Elektronenmasse m^* .

Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration n_i , die zunächst durch die Bandlücke und die Temperatur bestimmt ist, reicht im Falle von Silizium mit $n_i = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur für die technologische Anwendung nicht aus. Die Ladungsträgerkonzentration kann aber durch das Einbringen von Fremdatomen, dem sogenannten Dotieren, gezielt erhöht werden. Der schwach geladene Atomrumpf bleibt dabei fest im Kristallgitter eingebaut, die Energie des neuen Niveaus kann über ein modifiziertes Wasserstoffmodell berechnet werden. Die Donatorniveaus liegen dabei knapp unterhalb des Leitungsbandniveaus, die Akzeptorniveaus leicht oberhalb des Valenzbandniveaus; beispielsweise ist Phosphor in Si ein Donator. Die Lage des Fermi-niveaus wird somit manipuliert, zusammen mit Oberflächenzuständen kommt es an der Oberfläche zu einer Verbiegung der Bänder. Die Oberflächenzustände zwingen das Fermi-niveau an eine Stelle (engl.: *Fermi level pinning*) genauso wie die Dotieratome im Festkörper. Diese Art der Bandverbiegung wurde für die Siliziumoberfläche im Vakuum untersucht [45] und auch für die saubere GaP-Oberfläche im Ultrahochvakuum sind diese Größen bekannt [46, 47]. Prinzipiell kann die Dichte der Dotieratome mittels Hallmessungen extrahiert werden.

Die elektronischen Eigenschaften der beiden Festkörper Si und GaP sind folglich gut untersucht und bekannt. Allerdings gibt es kaum Angaben über die elektronische Struktur am Heteroübergang, vor allem die Anpassung der Bänder ist unbekannt. In verschiedenen Textbüchern wird dazu eine Einführung gegeben (vgl. Referenzen [33] und [48]). Bei nur wenigen Heterostrukturen ist bekannt, wie genau die Bandanpassung aussieht, so weiß man beispielsweise, dass sich an der AlGaAs/GaAs-Grenzfläche ein 2D-Elektronengas ausbildet [49]. Die Affinitätsregel gilt bei den Heterostrukturen im Allgemeinen nicht [48], eine Ladungsträgerumverteilung an der Grenzfläche führt dazu, dass an der Grenzfläche Dipole erzeugt werden, die sich von den Dipolen in den jeweiligen Elementen unterscheiden. Damit kann die eigentliche energetische Lage des Leitungsbandes E_{CB} nicht über die jeweiligen Elektronenaffinitäten mit

$E_{CB} = \chi_1 - \chi_2$ ermittelt werden, sondern muss experimentell bestimmt werden. Experimentelle Angaben bezüglich der Valenzbanddifferenz für GaP/Si variieren zwischen $\Delta E_{VB} = |E_{VB,Si} - E_{VB,GaP}| = 0.8 \text{ eV}$ [50] und $\Delta E_{VB} = 1.05 \text{ eV}$ [51]. Mit diesen Angaben würde $\Delta E_{CB} = |\Delta E_{VB} + E_{gap,Si} - E_{gap,GaP}|$ zwischen 0.34 eV und 0.09 eV variieren. Theoretische Untersuchungen schätzen die Bandanpassung durch $\Delta E_V > 1 \text{ eV}$ [52] ab. Diese Bandkantenunterschiede treffen jedoch keine Aussage über die Krümmung der Bänder, denn dazu sind Angaben zur Dotierung und zum *pinning* des Fermilevels notwendig. Zudem ist nicht klar, in wiefern die Struktur der Grenzfläche eine Art δ -Doping begünstigen kann. Dabei führt eine hohe Dichte an Dotieratomen respektive Defekten zu einer erhöhten Elektronendichte an der Grenzfläche und es kann zur Ausbildung eines freien 2D-Elektronengases an der Grenzfläche kommen. Die Grenzfläche zwischen zwei anorganischen Festkörpern wirft nicht nur neue optische und elektronische Eigenschaften auf, sondern beeinflusst auch maßgeblich den Ladungstransport.

Parameter

Die wichtigsten Parameter, die im Zuge einzelner Berechnungen für Si oder GaP verwendet wurden, sind in Tab. 2.1.3 aufgelistet.

		Galliumphosphid	Silizium
Brechungsindex	$n_{2\omega}$	4.1938 ¹	5.5723 ¹
	n_{ω}	3.1966 ¹	3.6800 ¹
Permeabilität	$\epsilon(400\text{nm})$	16.601 ²	≈ 30 ²
	$\epsilon_{\omega}(800 \text{ nm})$	10.105 ²	≈ 12 ²
Absorption	$\delta_{\omega} = \alpha^{-1}(800 \text{ nm})$	∞ ¹	11.61 μm ¹
Absorption	$\delta_{2\omega} = \alpha^{-1}(400 \text{ nm})$	116 – 138 nm ¹	109 nm ¹
Gitterkonstante	a	5.4505 Å ³	5.4310 Å ³

¹ SOPRA Database ² Yu, Cardona S. 264 [53] ³ [39]

Tab. 2.1: Verwendete Parameter der beiden Halbleiter Silizium und Galliumphosphid

2.2 Grundlagen der optischen Frequenzverdopplung

Das Potential der optischen Frequenzverdopplung zur Untersuchung von Grenzflächen wurde schon in den Achtziger Jahren erkannt [1] und sogleich mit zahlreichen Experimenten an Halbleiter-Oxid-Grenzflächen demonstriert [54, 55]. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass SHG in zentrosymmetrischen Materialien symmetrieverboten ist und alleine der Symmetriebruch an der Grenzfläche Grund für die außerordentlich hohe Sensitivität des Signals ist. Diese oft angebrachten Argumente sollen

im Folgenden näher erläutert werden. Es soll vor allem ausgeführt werden, welche Einschränkungen entstehen, wenn Materialien und Heterostrukturen auftreten, die sich das Argument des Symmetrieverbots nicht zu Eigen machen können. Dabei wird jedoch nicht der Versuch unternommen, die optische Frequenzverdopplung im Detail zu erläutern (siehe dazu [2, 3, 56, 57]), vielmehr soll hier phänomenologisch vorgegangen werden. Es wird zunächst ein Blick auf die allgemeine makroskopische sowie mikroskopische Theorie geworfen. Alle Gleichungen werden im CGS-Einheitensystem dargestellt. Danach folgen Details zur makroskopischen Theorie der Rotationsanisotropie sowie zur feldverstärkten SHG alleine ausgehend von Symmetrieüberlegungen. Abschließend werden die bisherigen zeitaufgelösten SHG-Messungen und deren Interpretation vorgestellt, um eine Einordnung der hier durchgeführten Untersuchungen zu erleichtern.

2.2.1 Makroskopische Beschreibung

Ein einfallendes elektrisches Feld $\vec{E}(\omega)$ induziert im Allgemeinen im Festkörper eine Polarisation der Form

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots, \quad (2.1)$$

die aus Termen erster und höherer Ordnung zusammengesetzt ist und sich genauer als

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^{(2)} + \chi^{(3)} \vec{E}^{(3)} + \dots \quad (2.2)$$

schreiben lässt. Werden kleine Feldstärken in einen Festkörper eingestrahlt, so hängt die Polarisation im Wesentlichen linear vom eingestrahlten Feld ab, die Proportionalitätskonstante ist die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}(\omega)$, die sich meist zu einem Skalar reduzieren lässt. Durch sie wird die Reflektivität, die lineare Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie, maßgeblich bestimmt. Hohe Feldstärken hingegen führen dazu, dass bei der Polarisation nichtlineare Beiträge, also Terme höherer Ordnung, wichtig werden. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen lässt sich in Dipolnäherung als nichtlineare Wechselwirkung zweiter Ordnung von Strahlung und Materie darstellen [3]. Für die Polarisation zweiter Ordnung gilt:

$$\vec{P}^{(2)} = \chi(\Omega = \omega_1 + \omega_2) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2). \quad (2.3)$$

Im Falle der allgemeineren Summenfrequenzerzeugung (engl.: *sum frequency generation*, SFG) ist $\chi(\Omega = \omega_1 + \omega_2)$ ein Tensor 3. Stufe mit 27 Elementen. Bei Betrachtung der SHG sind die beiden einfallenden Photonen ununterscheidbar ($\omega_1 = \omega_2$ und damit $\Omega = 2\omega$) und somit die beiden letzten Indizes von χ_{ijk} vertauschbar. Damit reduziert sich die Anzahl unabhängiger Elemente auf 18 und die $3 \times 3 \times 3$ Matrix lässt sich in eine 3×6 Matrix überführen [58]. Die nichtlineare Polarisation in reduzierter Form

lautet:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

In Dipolnäherung verschwindet die nichtlineare Polarisierung zweiter Ordnung im Volumen inversionssymmetrischer Materialien aus Parittsgrnden; dies ist bei Silizium, welches in der Diamantstruktur kristallisiert, der Fall. An der Oberfläche hingegen ist die Symmetrie gebrochen und die elektrischen Dipolbeitrge der Oberfläche sind dann die Hauptbeiträge zum frequenzverdoppelten Signal. Die Polarisierung zweiter Ordnung $\vec{P}^{(2)}(2\omega)$ lässt sich für inversionssymmetrische Materialien in einer Multipolentwicklung durch folgende Terme beschreiben:

$$\vec{P}^{(2)}(2\omega) = \vec{P}_s^{(2)}(2\omega) + \vec{P}_q^{(2)}(2\omega) = \chi_s^{(2)}(2\omega) : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \chi_q^{(2)}(2\omega) : \vec{E}(\omega)\nabla\vec{E}(\omega) \quad (2.5)$$

Die dargestellten führenden Terme der Multipolentwicklung setzen sich aus Dipolbeitrag der Oberfläche (Tensor dritter Stufe $\chi_s^{(2)}(2\omega)$) und den elektrischen Quadrupol- und magnetischen Dipolbeitrag des Volumens (Tensor vierter Stufe $\chi_q^{(2)}(2\omega)$) zusammen. Dabei sind die nichtverschwindenden Tensorelemente des χ -Tensor intrinsisch durch die Symmetrie des Festkörpers vorgegeben. Im Modell von T. F. Heinz wird eine Oberflächenschicht infinitesimaler Dicke als Quelle für $\chi_s^{(2)}$ definiert [2]. Das Lösen der Maxwellgleichungen über geeignete Randbedingungen liefert die Felder in der Oberflächenschicht. ber eine Fresnel-Transformation des einfallenden Feldes, in welche die Dielektrizitätskonstanten des Volumens $\epsilon(\omega)$ und $\epsilon(2\omega)$ und der Oberflächenschicht $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon'(2\omega)$ eingehen, folgen die gesuchten elektrischen Feldstärken. Damit beeinflussen ebenfalls die linearen optischen Eigenschaften des Mediums die Höhe des SH-Signals. Die Fresnelkoeffizienten sowie die nichtlinearen Suszeptibilitäten können zudem komplexe Werte annehmen. Das phänomenologische Modell liefert in der Dipolapproximation folgenden Ausdruck für die abgestrahlte Intensität mit der doppelten Frequenz $I(2\omega)$ in die reflektierte Richtung:

$$I(2\omega) = \frac{8\pi^3 \sec^2 \theta_{2\omega}}{\hbar c^3 \epsilon_1(\omega) \sqrt{\epsilon_1(2\omega)}} \left| \vec{e}(2\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : \vec{e}(\omega)\vec{e}(\omega) \right|^2 I^2(\omega) \quad (\text{in cgs}). \quad (2.6)$$

Dabei ist $\epsilon_1(2\omega)$ die Dielektrizitätskonstante für die zweite Harmonische im Medium, in welches die Strahlung emittiert wird und $\theta_{2\omega}$ der Reflexionswinkel. Befindet sich die Probe im Vakuum, so ist $\epsilon_1(2\omega) = 1$, Reflexions- und Einfallswinkel sind identisch. Die Polarisierungseinheitsvektoren $\vec{e}(\omega)$ und $\vec{e}(2\omega)$ folgen aus der entsprechenden

Fresneltransformation $\vec{e}(\omega) = F_{1 \rightarrow 2}(\omega) \hat{e}(\omega)$. Die quadratische Abhängigkeit der SH-Intensität von der Intensität $I(\omega)$ der anregenden Strahlung entspricht der Natur der Zweiphotonenanregung. Die Intensität $I(\omega)$ ist im realen Experiment orts- und zeitabhängig und durch das räumliche und zeitliche Profil des Laserimpulses vorgegeben. Es wird deshalb bei Anrege-/Abfrageexperimenten darauf geachtet, dass der räumliche Überlapp maximiert ist und die Einfallswinkel ähnlich sind, um eine komplizierte Entfaltung der Daten zu vermeiden. Optimalerweise wird der Anregeimpuls deutlich größer gewählt als der Abfrageimpuls, um eine homogene Änderung zu detektieren.

2.2.2 Mikroskopische Beschreibung

Während die makroskopische Betrachtung der optischen Frequenzverdopplung hauptsächlich über die Größe $\chi^{(2)}$ und die Fresnelkoeffizienten definiert ist, handelt es sich mikroskopisch gesehen um einen Dreiphotonenprozess; zwei Photonen derselben Frequenz werden vernichtet und ein Photon der doppelten Frequenz wird erzeugt. Dabei kann die Vernichtung über eine reelle oder virtuelle Anregung, beispielsweise einen elektronischen Übergang, erfolgen. In einem Dreiniveausystem kann dies anschaulich dargestellt werden, in Abb. 2.5 sind die verschiedenen Fälle demonstriert. Während in Teil a) der Abbildung keiner der Zustände resonant mit der Anregfrequenz ist, sind in b) zwei einfach resonante Fälle skizziert und in c) der doppelt resonante Fall.

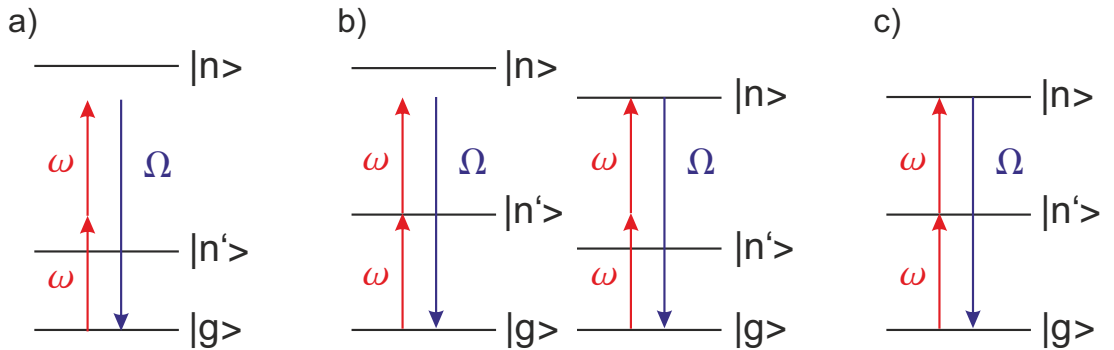


Abb. 2.5: Optische Frequenzverdopplung eines idealen Dreiniveausystem für drei unterschiedliche Fälle: a) nicht resonanter Fall, b) resonanter Zwischen- oder Endzustand, c) resonanter Zwischen- und Endzustand.

Ein mikroskopischer Ausdruck für die nichtlineare Suszeptibilität lässt sich über die Störungstheorie zweiter Ordnung im Dichtematrixformalismus herleiten. Das Ergebnis für die nichtlineare Suszeptibilitätstensors $\chi^{(2)}$ lautet dann explizit in kartesischen Koordinaten [3, 57]:

$$\chi_{s,ijk}^{(2)}(\Omega=2\omega) = -N \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{g,n,n'} \left[\frac{\langle g|r_i|n\rangle \langle n|r_j|n'\rangle \langle n'|r_k|g\rangle}{(\Omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} + \dots \right] \rho_g^{(0)}. \quad (2.7)$$

In der Klammer müssen insgesamt 8 Terme berücksichtigt werden, zudem wird mit ω die Übergangsfrequenz abgekürzt, Γ steht für die Linienbreite (Relaxationsrate), $\rho_g^{(0)}$ ist die Population des Grundzustandes $|g\rangle$, N die Dichte der Atome an der Grenzfläche und \vec{r} der Dipoloperator. Die Anregung erfolgt durch Absorption eines Photons über einen möglichen Zwischenzustand $|n'\rangle$ in den Endzustand $|n\rangle$ und wird durch die Dipolmatrixelemente im Zähler beschrieben. Bei der Rückkehr in den Grundzustand $|g\rangle$ wird ein Photon mit der Energie $\hbar\Omega$ ausgesendet.

Es zeigt sich, dass eine resonante Überhöhung des SH-Signals eintritt, wenn eine Übereinstimmung der fundamentalen und/oder verdoppelten Frequenz mit der Übergangsfrequenz zwischen zwei reellen Niveaus vorliegt. Für ebendiesen Spezialfall, dass eine Resonanz vorliegt, wie in Abb. 2.7 b) links der Fall, das heißt $\omega \simeq \omega_{n'g}$, reduziert sich Gleichung 2.7 zu folgendem Zusammenhang:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega = 2\omega) = -N \frac{e}{\hbar} \frac{\langle n'|r_k|g \rangle}{\omega - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g}} A_{ij}^{gn'} + \chi_{ijk, \text{NR}}^{(2)}. \quad (2.8)$$

Die nichtlineare Suszeptibilität besteht aus einem hier nicht explizit dargestellten nichtresonanten Anteil $\chi_{ijk, \text{NR}}^{(2)}$ und dem kompakten resonanten Anteil $A_{ij}^{gn'}$, wobei

$$A_{ij}^{gn'} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_n \left[\frac{\langle n'|r_j|n \rangle \langle n|r_i|g \rangle}{\Omega - \omega_{ng}} - \frac{\langle n'|r_i|n \rangle \langle n|r_j|g \rangle}{\Omega - \omega_{nn'}} \right] \rho_g^{(0)}. \quad (2.9)$$

Die Gesamtintensität ist proportional zur Summe aus resonantem Anteil $\chi_{ijk, \text{R}}^{(2)}$ und nichtresonantem Anteil:

$$I \propto |\chi_{\text{R}}^{(2)} + \chi_{\text{NR}}^{(2)}|^2 = |\chi_{\text{R}}^{(2)}|^2 + |\chi_{\text{NR}}^{(2)}|^2 + 2|\chi_{\text{R}}^{(2)}||\chi_{\text{NR}}^{(2)}|\cos\phi. \quad (2.10)$$

Es wird deutlich, dass eine Phasenbeziehung zwischen diesen beiden Komponenten besteht.

Eine solche resonante Anregung kann beispielsweise ausgenutzt werden, um eine zusätzliche Steigerung der Adsorbatempfindlichkeit von SHG zu erzielen [59]. Insbesondere findet bei der sauberen Siliziumoberfläche eine resonante Verstärkung durch Übergänge zwischen elektronischen Oberflächenzuständen statt; diese können von Adsorbaten stark beeinflusst werden [60].

2.2.3 Rotationsanisotropie

Wie bereits eingangs erwähnt, ist die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ eine Größe, die durch die Symmetrie des Kristalls bestimmt wird. Damit liefert sie die Möglichkeit, die strukturellen Eigenschaften eines Kristalls und dessen Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften zu bestimmen, indem das SH-Signal unter Variation der Polarisation und der Probenorientierung gemessen wird. Neben den fortgeschrit-

tenen Anwendungen, wie der Detektion von Ordnungs- und Unordnungsprozessen in Realzeit, auf welche später detailliert eingegangen wird, können insbesondere statische Experimente strukturelle Information bereithalten. Jeder Symmetriebruch ist Quelle für die nichtlineare Antwort, wodurch eine extreme Sensitivität zu jeglicher Variation oder Störung der geometrischen sowie elektronischen Struktur des Festkörpers vorliegt.

Im Jahre 1983 wurde durch Guidotti, Driscoll und Gerritson [61] sowie Tom, Heinz und Shen [62] berichtet, dass die nichtlineare Antwort des oxidierten Siliziums und Germaniums deutlich von der kristallographischen Orientierung und der gewählten Oberfläche abhängt. Da Bloembergen und Mitarbeiter diese Abhängigkeit in früheren Arbeiten nicht sahen, galten diese Beiträge lange Zeit als Quadrupol-Festkörperbeiträge. Die Daten von Tom und Mitarbeitern für die Si(111) und die Si(001) Oberfläche sind in Abb. 2.6 und Abb. 2.7 dargestellt.

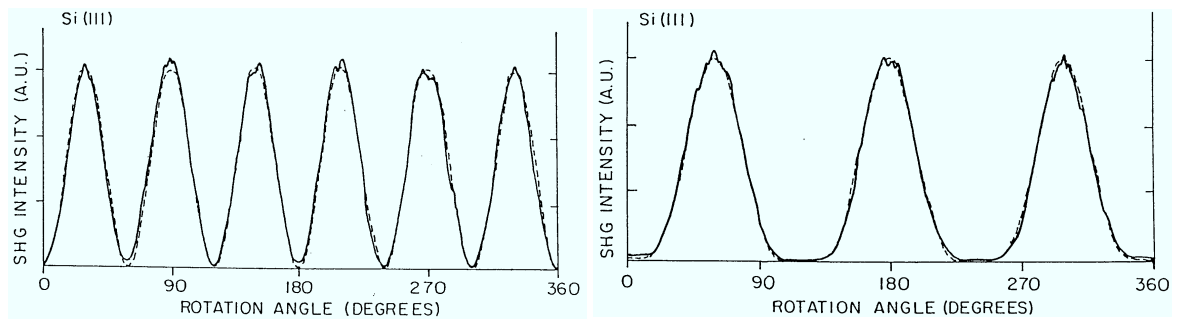


Abb. 2.6: SH-Signal einer oxidierten Si(111) Probe als Funktion der azimuthalen Orientierung. Die Fundamentale ist p-polarisiert, links ist der s-polarisierte Anteil der zweiten Harmonischen dargestellt, rechts der p-polarisierte. Die gestrichelten Linien zeigen Anpassungen auf Grundlage der Gleichung 2.21 mit $m = 3$, die Herleitung dieses Zusammenhangs erfolgt im Text. Abbildung nach Tom und Mitarbeitern [62].

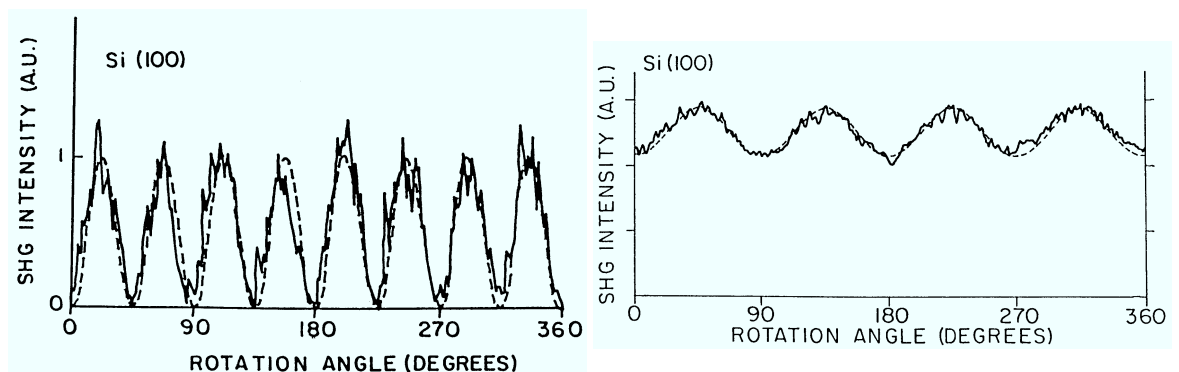


Abb. 2.7: Gleiche Darstellung wie in Abb. 2.6 jedoch für die Si(001) Oberfläche mit der C_{4v} Symmetrie. Die gestrichelten Linien zeigen Anpassungen auf Grundlage der Gleichung 2.21 mit $m = 4$. Abbildung nach Tom und Mitarbeitern [62].

Detektiert wurde die jeweils s- und p-polarisierte Komponente der zweiten Harmonischen eines p-polarisierten Lasers mit einer Zentralwellenlänge von 523 nm unter einem Einfallswinkel von 45° ; die Probe wurde entlang des Azimuts gedreht. Eine deutliche Variation mit der Polarisation sowie der Oberflächenorientierung ist zu erkennen und konnte von Tom mit einer ganzheitlichen makroskopischen Theorie vollständig erklärt werden. Die Ergebnisse waren ein wichtiger Schritt, um die phänomenologische Theorie zu etablieren.

Um zu verstehen, dass eine Oberfläche oder eine Festkörper eine Rotationsanisotropie aufweist, muss man den Einfluss des einfallenden elektrischen Feldes auf die nichtlineare Polarisation als Funktion der azimuthalen Orientierung des Kristalls betrachten. Dazu werden hier sowohl Oberflächen-Dipolterme, Festkörper-Dipolterme und Festkörper-Quadrupolterme in Betracht gezogen. Mit dem makroskopischen Formalismus resultieren die azimuthalen Rotationsanisotropien aus einer einfachen Koordinatentransformation.

Exkurs: Koordinatentransformation

In diesem Abschnitt soll nun auf die Koordinatentransformation eingegangen werden. Sie wird hier sehr detailliert diskutiert, am Ende des Abschnitts sind die Hauptergebnisse für das vorliegende System in Tab. 2.3 aufgelistet.

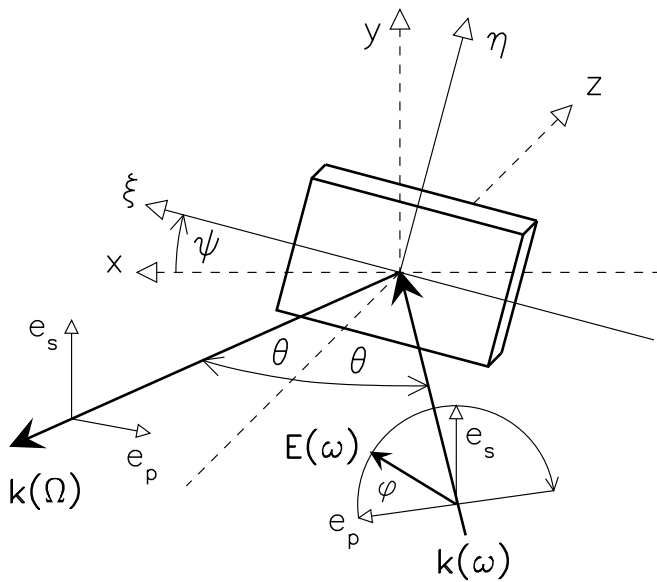


Abb. 2.8: Geometrie, die zum Vermessen der Rotationsanisotropie der optischen Frequenzverdopplung verwendet wird.

Die Fundamente mit Wellenvektor $\vec{k}(\omega)$ fällt unter einem Einfallswinkel θ zum Lot (Oberflächennormale $-z$ -Achse) in der xz -Ebene ein. Der azimutale Winkel ψ wird zwischen der Kristallachse ξ und der Einfallsebene gemessen. Die Polarisation φ des Polarisationsvektors $\vec{e}(\omega)$ des einfallenden Strahls kann variabel eingestellt werden und richtet sich nach der Einfallsebene [63].

Die normalerweise verwendete experimentelle Geometrie ist in Abb. 2.8 dargestellt, dabei beschreiben die Achsen x , y und z das Laborsystem mit der Oberflächennormale $-z$ und der Einfallsebene wird durch x und z aufgespannt. Das Kristallkoordinatensystem wird durch ξ und η beschrieben.

natensystem wird durch ξ , η und $\zeta = -z$ beschrieben. Es gilt folgende Definition für (001)-Oberflächen:

$$(001) : \xi = [100] \quad (2.11)$$

$$\eta = [010] \quad (2.12)$$

$$-z = [001]. \quad (2.13)$$

Dies sind die Standardorientierungen für Oberflächen mit C_{4v} Symmetrie, in welcher beispielsweise die multidomäne Si(001)-Oberfläche vorliegt. Die Achsen, die das Koordinatensystem aufspannen, fallen mit den Hauptachsen des Kristalls zusammen, so ist ξ die x -Achse des Kristalls und η ist parallel zur $[010]$ -Richtung. Die zugehörigen nichtlinearen Suszeptibilitätstensoren $\chi^{(2)}$ sind Tab. 2.2 für die jeweiligen Symmetrieklassen zusammengefasst dargestellt.

$C_s(m)$ symmetry:

$$\begin{pmatrix} \chi_{\xi\xi\xi}^{(2)} & \chi_{\xi\xi\eta}^{(2)} & \chi_{\xi\xi\zeta}^{(2)} & \cdot & \chi_{\xi\zeta\zeta}^{(2)} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\eta\zeta\eta}^{(2)} & \cdot & \chi_{\eta x\eta}^{(2)} \\ \chi_{z\xi\xi}^{(2)} & \chi_{z\eta\eta}^{(2)} & \chi_{z\zeta\zeta}^{(2)} & \cdot & \chi_{zz\xi}^{(2)} & \cdot \end{pmatrix}$$

$C_{3v}(3m)$ symmetry:

$$\begin{pmatrix} \chi_{\parallel\parallel\parallel}^{(2)} & -\chi_{\parallel\parallel\parallel}^{(2)} & \cdot & \cdot & \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} & \cdot & -\chi_{\parallel\parallel\parallel}^{(2)} \\ \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} & \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} & \chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$C_{2v}(mm2)$ symmetry:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\xi\zeta\xi}^{(2)} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\eta\zeta\eta}^{(2)} & \cdot & \cdot \\ \chi_{z\xi\xi}^{(2)} & \chi_{z\eta\eta}^{(2)} & \chi_{z\zeta\zeta}^{(2)} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$C_{4v}, C_{6v}, C_{\infty v}(4mm, 6mm, \infty m)$:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\parallel\perp\parallel}^{(2)} & \cdot & \cdot \\ \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} & \chi_{\perp\parallel\parallel}^{(2)} & \chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$T_d(\bar{4}3m)$ symmetry:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\xi\zeta\eta}^{(2)} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{\eta\zeta\xi}^{(2)} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{z\xi\eta}^{(2)} \end{pmatrix}$$

Tab. 2.2: Darstellung der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ als reduzierter 3×6 Tensor für Oberflächen mit Spiegelsymmetrien und die $\bar{4}3m$ -Symmetrie, wie sie im polaren GaP-Kristall vorliegt. Es sind lediglich die für SHG unabhängigen Elemente angegeben, d.h. solche mit $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$.

Es sind ebenfalls Symmetrieklassen aufgeführt, welche zur dreizähligen Si(111)-Oberfläche ($C_{3v}(3m)$) oder zu monoklinen Kristalle wie Mica ($C_s(m)$) gehören. Ebenfalls aufgeführt ist der Tensor $C_{2v}(mm2)$ - und der $C_{4v}, C_{6v}, C_{\infty v}(4mm, 6mm, \infty m)$ -

Gruppe, die unter anderem zur Beschreibung der Si(001) *single*-, respektive *multi-domain*-Oberfläche verwendet werden. Der Tensor der kubischen $T_d(\bar{4}3m)$ -Symmetrie, die beim Zinkblendekristall vorliegt, ist überdies angefügt.

Um nun die von einer Probe generierte nichtlineare Polarisierung zu berechnen, muss zunächst das einfallende elektrische Feld aus dem Laborsystem in das Koordinatensystem des Kristalls überführt werden, denn wie in Tab. 2.2 zu erkennen ist, wird der Tensor χ immer in den Koordinaten des Kristalls angegeben. Auf das transformierte Feld wird anschließend der Suszeptibilitätstensor angewendet und die generierte Polarisierung wird dann wieder zurück ins Laborsystem transformiert. Zur Transformation wird die Transformationsmatrix

$$A = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

sowie deren transponierte Matrix A^{-1} verwendet. Der Winkel ψ beschreibt die Rotation des Koordinatensystems, demnach die Drehung der Probe um den Azimut, die Oberflächennormale. Für das elektrische Feld im Koordinatensystem des Kristalls gilt die einfache Form

$$\begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \cos \psi + E_y \sin \psi \\ E_x - \sin \psi + E_y \cos \psi \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

Die Berechnung der nichtlinearen Polarisierung wird nun explizit für die $\bar{4}3m$ -Symmetriegruppe durchgeführt. Zu dieser Symmetrieklasse gehört auch der polare GaP-Festkörper; deshalb wird von nun an der Index *GaP* verwendet. Zur Berechnung der Polarisierung werden also die Materialkonstanten und der nichtlineare Suszeptibilitätstensor χ benötigt. Letzterer reduziert sich im Falle der nichtlinearen Oberflächenpolarisation sowie speziellen Symmetriegruppen des Festkörpers zu dem in Tab. 2.2 aufgeführten 3×6 -Tensor. Im Falle der einfachen $\bar{4}3m$ -Symmetrie ergibt sich also durch Multiplikation des Feldes mit dem Tensor folgende generierte nichtlineare Polarisierung im Koordinatensystem des Kristalls

$$\begin{pmatrix} P_\xi^{(2)} \\ P_\eta^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \chi_{b,\text{GaP}} \cdot \begin{pmatrix} E_\xi^2 \\ E_\eta^2 \\ E_z^2 \\ 2E_\eta E_z \\ 2E_\xi E_z \\ 2E_\xi E_\eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2E_\eta E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} \\ 2E_\xi E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} \\ 2E_\xi E_\eta \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Hier ist $\chi_{b,\text{GaP}}$ die nichtlineare Suszeptibilität des GaP-Festkörpers mit den nichtverschwindenden Elementen $\chi_{\xi z \eta} = \chi_{\eta z \xi} = \chi_{z \xi \eta} \neq 0$. Für die nichtlineare Polarisierung im

Kristall als Funktion des einfallenden Laserfeldes folgt demnach mit Gleichung 2.15:

$$\vec{P}_{\xi\eta z}^{(2)} = \begin{pmatrix} 2(-E_x \sin \psi + E_y \cos \psi) E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} \\ 2(E_x \cos \psi + E_y \sin \psi) E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} \\ 2(-E_x \sin \psi + E_y \cos \psi) \cdot (E_x \cos \psi + E_y \sin \psi) \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Mit $\vec{P}_{x,y,z}^{(2)} = A^{-1} \vec{P}_{\xi,\eta,z}^{(2)}$ wird die Polarisation zurück ins Laborsystem transformiert. Für die $P_y^{(2)}$ -Komponente folgt dann exemplarisch der Ausdruck

$$P_y^{(2)} = \sin \psi \cdot (2(-E_x \sin \psi + E_y \cos \psi) E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)}) + \cos \psi \cdot (2(E_x \cos \psi + E_y \sin \psi) E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)}), \quad (2.18)$$

welcher sich zu

$$P_y^{(2)} = 2E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} (E_x \cos 2\psi + E_y \sin 2\psi) \quad (2.19)$$

reduziert. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten erfolgt über die Intensität des s-polarisierten Anteils der zweiten Harmonischen: $I_S(2\omega)$ ist proportional zu $|P_y^{(2)}|^2$. Wird nun eine p-polarisierte Fundamentale eingestrahlt, so ist die y-Komponente des elektrischen Feldes gleich null ($E_y = 0$) und für die Intensität I_S (p-polarisierte Fundamentale, s-polarisierter Anteil der zweiten Harmonischen) folgt der einfache Zusammenhang

$$I_S(2\omega) \propto |2E_x E_z \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} \cos(2\psi)|^2. \quad (2.20)$$

Damit liegt die Intensität in einer vierzähligen Form vor. Neben der pS -Polarisationskombination liegt für GaP diese Abhängigkeit um 45° verschoben ebenfalls bei der pP und der sP Kombination vor. Demnach existieren azimutale Orientierungen, bei denen eine starke Polarisation im GaP-Festkörper erzeugt wird. Wird jedoch eine entsprechende experimentelle Geometrie gewählt, so kann man diesen Beitrag ausschalten, denn $I_S(2\omega)(\psi = \pi/4) = 0$. Diese detaillierte Berechnung soll dabei helfen, die in Tab. 2.3 aufgelisteten Polarisationen zu verstehen.

Übersicht: Nichtlineare Polarisationen

Tabelle 2.3 stellt die resultierenden Ausdrücke für die nichtlinearen Polarisation in gesammelter Form dar. Die Herleitung der Ausdrücke wurde im vorangegangenen Abschnitt exemplarisch aufgezeigt. Ebenfalls angefügt sind die Ausdrücke, die sich für die Quadrupolbeiträge des Siliziumfestkörpers ergeben. Auf die Herleitung selbiger wird hier verzichtet, es sei auf die vorhandene Literatur verwiesen [2, 64]. Der Vergleich der Einträge in der Tabelle mit den Daten von Tom in der Abb. 2.6 und Abb. 2.7 zeigt, dass bei p-polarisierter Fundamentalen ($E_y = 0$) die s-polarisierte SH-Intensität

multi-domain surface (001)	
$P_{s,x}$	$= 2\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)} E_x E_z$
$P_{s,y}$	$= 2\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)} E_y E_z$
$P_{s,z}$	$= \chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)} (E_x^2 + E_y^2) + \chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} E_z^2$
single-domain surface (001)	
$P_{s,x}$	$= (\chi_{s,\xi z\xi}^{(2)} + \chi_{s,\eta z\eta}^{(2)}) E_x E_z + (\chi_{s,\xi z\xi}^{(2)} - \chi_{s,\eta z\eta}^{(2)}) (E_x E_z \cos 2\psi + E_y E_z \sin 2\psi)$
$P_{s,y}$	$= (\chi_{s,\xi z\xi}^{(2)} + \chi_{s,\eta z\eta}^{(2)}) E_y E_z + (\chi_{s,\xi z\xi}^{(2)} - \chi_{s,\eta z\eta}^{(2)}) (E_x E_z \sin 2\psi - E_y E_z \cos 2\psi)$
$P_{s,z}$	$= \frac{1}{2}(\chi_{s,z\xi\xi}^{(2)} + \chi_{s,z\eta\eta}^{(2)}) (E_x^2 + E_y^2) + \chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} E_z^2$ $+ (\chi_{s,z\xi\xi}^{(2)} - \chi_{s,z\eta\eta}^{(2)}) \left[\frac{1}{2}(E_x^2 - E_y^2) \cos 2\psi + E_x E_y \sin 2\psi \right]$
bulk (001)	
$P_{s,x}^{eq}$	$= -\zeta \frac{1}{4(Q+2q)} p \left[(E_x^2 - E_y^2) \cos 4\psi + 2E_x E_y \sin 4\psi + 3E_x^2 + E_y^2 \right]$
$P_{s,y}^{eq}$	$= -\zeta \frac{1}{4(Q+2q)} p \left[(E_x^2 - E_y^2) \sin 4\psi - 2E_x E_y \cos 4\psi + 2E_x E_y \right]$
$P_{s,z}^{eq}$	$= -\zeta \frac{1}{Q+2q} \frac{\epsilon'(\Omega)}{\epsilon(\Omega)} q E_z^2 - \gamma \frac{\epsilon'(\Omega)}{\epsilon(\Omega)} \left(E_x^2 + E_y^2 + \left[\frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon(\omega)} \right]^2 E_z^2 \right)$
surface (111)	
$P_{s,x}$	$= \chi_{s,\xi\xi\xi}^{(2)} \left[(E_x^2 - E_y^2) \cos 3\psi + 2E_x E_y \sin 3\psi \right] + 2\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)} E_x E_z$
$P_{s,y}$	$= \chi_{s,\xi\xi\xi}^{(2)} \left[(E_x^2 - E_y^2) \sin 3\psi - 2E_x E_y \cos 3\psi \right] + 2\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)} E_y E_z$
$P_{s,z}$	$= \chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)} (E_x^2 + E_y^2) + \chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} E_z^2$
bulk (111)	
$P_{s,x}^{eq}$	$= -\zeta \frac{\sqrt{2}}{6(Q+2q)} \left[q(E_x^2 - E_y^2 - 2E_z^2) \cos 3\psi \right.$ $\left. + 2(qE_x E_y + pE_y E_z) \sin 3\psi + \frac{p}{\sqrt{2}}(E_y^2 - E_x^2 + 2E_z^2) \right]$
$P_{s,y}^{eq}$	$= -\zeta \frac{\sqrt{2}}{6(Q+2q)} \left[q(E_x^2 - E_y^2 - 2E_z^2) \sin 3\psi - 2(qE_x E_y + pE_y E_z) \cos 3\psi - \sqrt{2}pE_x E_y \right]$
$P_{s,z}^{eq}$	$= -\zeta \frac{\sqrt{2}}{6(Q+2q)} \frac{\epsilon'(\Omega)}{\epsilon(\Omega)} \left[p(E_x^2 - E_y^2) \cos 3\psi + 2pE_x E_y \sin 3\psi + \sqrt{2}q(E_x^2 + E_y^2 - E_z^2) \right]$ $- \gamma \frac{\epsilon'(\Omega)}{\epsilon(\Omega)} \left(E_x^2 + E_y^2 + \left[\frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon(\omega)} \right]^2 E_z^2 \right)$
GaP bulk (001) 43m-symmetry	
$P_{s,x}$	$= 2\chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} E_z (E_y \cos 2\psi - E_x \sin 2\psi)$
$P_{s,y}$	$= 2\chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} E_z (E_x \cos 2\psi + E_y \sin 2\psi)$
$P_{s,z}$	$= \chi_{b,\text{GaP}}^{(2)} (2E_x E_y \cos 2\psi + (E_y^2 - E_x^2) \sin 2\psi)$

Tab. 2.3: Übersicht der errechneten Polarisationen für Oberflächen- und Festkörperbeiträge der (001)- und (111)-Orientierung, wie sie für Silizium entstehen, als Funktion des Rotationswinkels (Azimut) ψ . Für die (001)-Oberfläche ist dies der Winkel zwischen der [100]-Richtung und der Einfallsebene. Für die (111)-Oberfläche hingegen bezieht sich ψ auf die $[2\bar{1}1]$ Richtung. Details sind Ref. [2] zu entnehmen. Die Polarisationen werden in Medien gemessen, deren dielektrische Konstante im Festkörper ϵ und an der Grenzfläche ϵ' beträgt. Die Wellenvektoren der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen im Medium wird durch $\vec{k}(\omega) = \vec{p}\vec{x} + \vec{q}\vec{z}$ respektive $\vec{K}(\Omega) = 2\vec{p}\vec{x} - \vec{Q}\vec{z}$ beschrieben.

$I_S(2\omega) \propto |P_y|^2$ und die p-polarisierte SH-Intensität $I_P(2\omega) \propto |P_x + f(\theta)P_z|^2$ die Form

$$\begin{aligned} I_S(2\omega) &= |c^{(m)} \sin m\psi|^2 \\ I_P(2\omega) &= |a + b^{(m)} \cos m\psi|^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

besitzen. Dabei gilt $m = 3$ für Si(111) und $m = 4$ für Si(001). I_S sollte 6-zählige bzw. 8-zählige Symmetrie besitzen, mit den Minima $I_S = 0$, wie in den Abb. 2.6 und Abb. 2.7 dargestellt ist. Die p-polarisierte SH-Intensität ist aus einem isotropen Teil a und einem anisotropen Teil $b^{(m)}$ zusammengesetzt, diese Kombination führt zu den 3- und 4-zähligen Symmetrien im Intensitätsprofil, genauer ergibt sich beim Anpassen der Messung für Si(001), wie in Abb. 2.7 dargestellt, für eine Anregung mit der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm der Zusammenhang $a \simeq -4.3b^{(4)}$ [62]. Generell können also die optischen Eigenschaften, nämlich die nichtlineare Suszeptibilität und die Fresnelkoeffizienten, in den Vorfaktoren a , $b^{(m)}$ und $c^{(m)}$ zusammengefasst werden und als Anpassungsparameter dienen.

Der Einfluss des Einfallswinkels θ auf die Rotationsanisotropie wurde in Arbeiten von Hollering [65] an Ge(111) untersucht. Wird dies systematisch für unterschiedliche Einfallswinkel realisiert, so besteht die Möglichkeit, aus den Anpassungen mit den analytischen Ausdrücken aus den Gleichungen 2.21 alle Tensorelemente $\chi_{s,ijk}^{(2)}$ und ζ zu bestimmen.

Anhand der Tab. 2.3 erkennt man, dass die Anzahl an freien Parametern zum Anpassen der Daten schnell die Zahl 10 überschreiten kann. Da im Allgemeinen die Summe aller Beiträge nicht gleich sensitiv auf alle Parameter ist, kann man die Genauigkeit drastisch erhöhen, indem Parameter jeweils durch geschickte Wahl der experimentellen Geometrie gesondert vermessen werden. Dies konnte beispielsweise beim Zusammenhang zwischen $\chi_{s,\xi\xi\xi}^{(2)}$ und ζ bei Si ausgenutzt werden [62].

Eine letzte Anmerkung sei hier gemacht: Im Allgemeinen ist ein mikroskopisches Modell notwendig, um Aussagen über die elektronischen Eigenschaften von Grenzflächen und Oberflächen zu treffen. Zwar kann die Symmetrie der Oberfläche und sogar einzelner Tensorelemente bestimmt werden, jedoch ist eine Korrelation dieser Tensorelemente mit der elektronischen Struktur eine sehr schwierige Aufgabe. Allerdings ist es möglich über die gezielte Störung der Symmetrie, sei es durch statische oder dynamische Art, einzigartige Informationen über die elektronische Struktur der Grenz- und Oberflächen zu erlangen.

2.2.4 Feldverstärkte optische Frequenzverdopplung

Eine statische Störung kann beispielsweise ein elektrisches Feld sein. Wird ein Gleichstrom (engl.: *dominant current*, DC) Feld an einer Probe angelegt, so kann es zu einer drastischen Störung der Symmetrie des Systems und damit zu einer Überhöhung des SH-Signals kommen, der sogenannten feldverstärkten optischen Frequenzver-

dopplung (engl.: *electric field induced second-harmonic*, EFISH). Dieser Effekt kann als zusätzliche nichtlineare Polarisation beschrieben werden, die im makroskopischen Modell zu den bestehenden Termen addiert wird, eine Art Vierwellenmischprozess, der durch einen Suszeptibilitäts-Tensor vierter Stufe beschrieben wird. Der Tensor $\chi_{\text{eff}}^{(3)}(2\omega = \omega + \omega + 0)$ setzt sich dabei aus Oberflächen- und Festkörperbeiträgen zusammen [2, 16]. Damit wird die gesamte nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung durch

$$\vec{P}_{\text{ges}}(2\omega) = \vec{P}_{\text{d}}(2\omega) + \vec{P}_{\text{q}}(2\omega) + \vec{P}_{\text{s}}(2\omega) + \vec{P}_{\text{EFISH}}(2\omega) \quad (2.22)$$

beschrieben. Dabei werden die Festkörper-Dipolbeiträge durch den Index d (engl.: *dipole*), die Festkörper-Quadrupolbeiträge durch q (engl.: *quadrupole*) und die Oberflächenanteile durch s (engl.: *surface*) abgekürzt. Es folgt explizit:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{\text{ges}}(2\omega) = & \chi_{\text{bulk}}^{(2)}(2\omega) : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \chi_{\text{bulk}}^{(Q)}(2\omega) : \vec{E}(\omega)\nabla\vec{E}(\omega) + \\ & \chi_{\text{surf}}^{(2)}(2\omega) : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \chi_{\text{eff}}^{(3)}(2\omega) : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(0) + \dots \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die nichtlinearen Suszeptibilitäten bestimmen die Signalstärke des jeweiligen Beitrags. Es konnte gezeigt werden, dass die durch ein DC-Feld erzeugten EFISH-Beiträge, die nichtlinearen Beiträge von Oberfläche und Festkörper um ein Vielfaches überschreiten können [16, 66]. Betrachtet man nun separat den EFISH-Beitrag $\vec{P}_{\text{EFISH}}^{(2\omega)}$, wird deutlich, dass die induzierte Polarisation durch das angelegte elektrische Feld verändert wird:

$$\vec{P}_{\text{EFISH}}(2\omega) \propto \chi_{\text{eff}}^{(3)} : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}_{\text{DC}}. \quad (2.24)$$

Für die Gesamtintensität folgt $I(2\omega) = |\vec{P}_0(2\omega) + \vec{P}_{\text{EFISH}}(2\omega)|^2$, dabei kann $\vec{P}_0(2\omega)$ im Allgemeinen alle Terme beinhalten, die unbeeinflusst vom einem elektrischen Feld sind (q-, d- oder s-Terme). Für den Fall, dass $\vec{P}_0(2\omega)$ beispielsweise alleine aus einem Oberflächenbeitrag besteht, gilt für die Gesamtintensität:

$$\begin{aligned} I_{\text{ges}}(2\omega) = & a \cdot |\chi_{\text{surf}}^{(2)}|^2 \cdot (I(\omega))^2 + b \cdot ((\chi_{\text{surf}}^{(2)})^* \chi_{\text{eff}}^{(3)} + \chi_{\text{surf}}^{(2)} (\chi_{\text{eff}}^{(3)})^*) \cdot (I(\omega))^2 \cdot \vec{E}_{\text{DC}} + \\ & c \cdot |\chi_{\text{eff}}^{(3)}|^2 \cdot (I(\omega))^2 \cdot (\vec{E}_{\text{DC}})^2 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dabei sind a, b, c konstant und χ^* ist der komplex konjugierte Tensor, $I(\omega)$ steht für die Intensität des einfallenden Feldes.

Es hängt von der Größe der effektiven Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ ab, ob der quadratische Term vernachlässigt werden kann [67]. Für kleine $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ hängt die nichtlineare Antwort demnach linear von der Intensität des angelegten elektrischen Feldes ab, es gilt nämlich

$$I(2\omega) \approx I_0(2\omega) + \Delta I(2\omega) = I_0(2\omega) + \alpha (I(\omega))^2 \vec{E}_{\text{DC}}. \quad (2.26)$$

Auch hier beinhaltet $I_0(2\omega)$ alle Terme, die unbeeinflusst vom einem elektrischen Feld sind und α fasst die nichtlinearen Suszeptibilitäten und Fresneffaktoren zusammen.

Symmetry	Non-vanishing tensor elements
$\bar{4}3m, m\bar{3}m$	$xxxx=yyyy=zzzz$ $yyzz=zzyy=zzxx=xxzz=xxyy=yyxx$ $yzyz=zyzy=zxzx=xzxz=yxyx=xyxy$ $yzzy=zyyz=zxzx=xzxz=xyyx=yxyx$

Tab. 2.4: Nichtverschwindende Tensorelemente des Tensors vierter Stufe für den Zinkblendekristall ($\bar{4}3m$) und die Diamantstruktur ($m\bar{3}m$) nach Ref. [68].

Material	Symmetry $\chi^{(2)}$	Symmetry $\chi^{(3)} \cdot E_z$
GaP bulk	$\bar{4}3m$	$4mm$
Si(001) surface		
multi-domain	$4mm$	$mm2$
single-domain	$mm2$	$mm2$
Si bulk	$m\bar{3}m$	$4mm$

Tab. 2.5: Symmetrieklasse des reduzierten Tensors vierter Stufe $\chi^{(3)}$ unter Anwesenheit eines elektrischen Feldes in z -Richtung.

Da die experimentellen Geometrien zumeist so gewählt werden, dass das angelegte elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche in z -Richtung anliegt, reduziert sich \vec{E}_{DC} zu $E_{z,DC}$ und die Symmetrie des $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ -Terms kann präzise bestimmt werden. Von Boyd und Mitarbeitern wurden die nichtverschwindenden Tensorelemente des χ -Tensors für alle Symmetrieklassen aufgelistet [68]. Sowohl für die $\bar{4}3m$ als auch für die $m\bar{3}m$ -Symmetrie verbleiben für den Tensor vierter Stufe die in Tab. 2.4 aufgelisteten nichtverschwindenden Elemente. Um die zum Signal beitragenden Terme zu identifizieren, müssen bei einem Feld in z -Richtung die Komponenten betrachtet werden, deren letzte Variable ein z ist, denn $\chi_{ijk}^{(2)} = \sum_l \chi_{ijkl} E_l$, mit $l = z$. Die Anzahl der Elemente nimmt drastisch ab und kann als reduzierter 3×6 -Tensor dargestellt werden. Im Allgemeinen verursacht ein elektrisches Feld eine Symmetriereduktion, für die vorliegenden Symmetrieklassen folgen die in Tab. 2.5 angeführten Symmetriereduktionen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch EFISH-Beiträge keine weiteren Symmetrien für die verwendeten Symmetrieklassen hinzukommen. Unter Anwesenheit eines elektrischen Feldes reduziert sich also genauso wie der GaP-Festkörperbeitrag ($\bar{4}3m$) der Silizium-Festkörperbeitrag ($m\bar{3}m$) zur $4mm$ -Symmetrie, der Symmetrie, die auch bei einer einfach gestuften Si-Oberfläche (*multi-domain*) vorliegt. Dies erschwert die genaue Zuordnung der einzelnen Beiträge zum SH-Signal merklich. Wird jedoch die Stärke des Feldes variiert oder sind die Quellen dieser Beiträge räumlich separiert, so kann sich das Verhältnis der Beiträge verändern und die Differenzierung einzelner Beiträge ermöglicht werden. Auch eine Phasendifferenz zwischen einzelnen Signalbeiträgen kann zur genauen Differenzierung der Komponenten beitragen.

2.2.5 Zeitaufgelöste optische Frequenzverdopplung

Eine dynamische Störung des Systems kann durch kurze Laserimpulse erfolgen, dies wird in den sogenannten Anrege-/Abfrageexperimenten (engl.: *pump-/probe*) realisiert. Dabei wird ein Anregestrahl auf die Probe fokussiert und zeitlich verzögert das von einem schwachen Abfrageimpuls generierte 2ω -Signal detektiert. Die ersten Experimente dieser Art, welche die Erzeugung der optischen Frequenzverdopplung ausnutzten, wurden in den 80er Jahren von Shank [69] durchgeführt. Hohe Laserintensitäten induzieren dabei ein Übergang von der kristallinen in die geschmolzene Phase. Diese schnelle irreversible Phasentransformation konnte mittels der zeitaufgelösten SHG erstmals detektiert werden. In Abb. 2.9 sind Auszüge der Ergebnisse dargestellt [69].

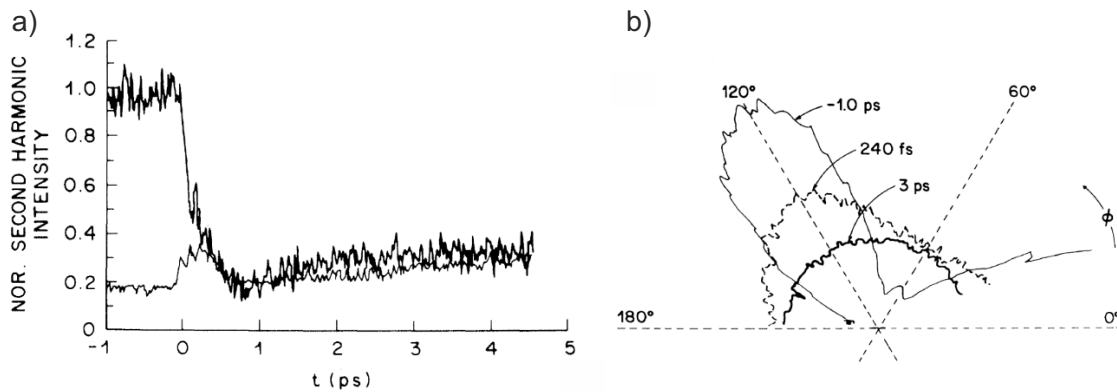


Abb. 2.9: a) Normierte SH-Intensität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls bei einem absorbierten Anregefluss von 200 mJ/cm^2 für zwei azimutale Orientierungen, $\phi = 120^\circ$ (oberer fette Kurve) und $\phi = 60^\circ$ (untere Kurve). b) Polardarstellung der Rotationsanisotropie bei verschiedenen Verzögerungszeiten. Beide Teile der Abbildung aus Ref. [69].

Die Schwellintensität (engl.: *threshold*, th), bei der es zu irreversiblen Veränderungen kommt, wurde zu $E_{th} = 0.1 \text{ mJ/cm}^2$ bestimmt. Bei den in Abb. 2.9 dargestellten Messungen wurden ein Anregeimpuls mit der zweifachen Schwellintensität verwendet. In Teil a) ist das SH-Signal als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls dargestellt. Je nach azimutaler Orientierung der Probe kommt es entweder zu einem starken Einbruch der zweiten Harmonischen oder zu einem schwachen Anstieg. Nach etwa 3 ps sättigt das Signal in beiden Orientierungen bei dem gleichen Wert, was auf den Übergang in die geschmolzene Phase hindeutet. Deutlich wird dies bei der Betrachtung von Abb. 2.9 b), in der das SH-Signal in Polardarstellung als Funktion des Azimuts in einem ausgewählten Winkelbereich dargestellt ist. Während ohne den Einfluss des starken Anregeimpulses zu negativen Verzögerungszeiten ein dreizähliges anisotropes Signal vorliegt, ist 240 fs nach der Anregung eine Reduktion der Symmetrie erkennbar und bei Verzögerungszeiten von 3 ps wird ein rein isotropes Signal ge-

messen. Demnach verliert der Festkörper in diesem Ein-Schuss-Experiment in weniger als 3 ps seine kristalline Ordnung. Je höher dabei die Anregeintensität, desto schneller läuft der Prozess ab. Ähnliche Messungen wurden von Tom und Mitarbeitern durchgeführt [70]: Bei den hohen Anregeintensitäten verliert der Festkörper innerhalb von 150 fs seine kubische Symmetrie. Da diese Zeitskala unterhalb der Elektron-Phonon Relaxationszeit liegt, wird der Schmelzprozess als rein elektronisch getrieben interpretiert. Die hohen Anregeintensitäten führen zu Phasentransformationen, welche auch bei Galliumarsenid [71–73] und Indium-Selenid [6] untersucht wurden. Dabei kommt es aufgrund der Symmetriereduktion zumeist zu einer Abnahme des SH-Signals.

Während bei hohen Flüssen eine strukturelle Änderung einsetzt, werden in Bereichen niedrigerer Intensität elektronische Prozesse wichtig. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden ausschließlich Flüsse unterhalb der Zerstörungsschwelle verwendet, deshalb werden nun die elektronischen Prozesse, die zu einem transienten 2ω -Signal führen können, näher beleuchtet. Neben dem Abflachen der Bänder, wie für TiO_2 gezeigt wurde [74], führt auch eine Veränderung der nichtlinearen Suszeptibilität und der Fresnelkoeffizienten in Metallen wie Silber, Gold und Kupfer [75] zu einer schnellen Änderung des SH-Signal. Außerdem kann das Absättigen oder Verändern elektronischer Resonanzen sowie das Ausbilden eines transienten elektrischen Feldes zu einer Veränderung der nichtlinearen Antwort des Systems führen. Auf die letzten beiden Prozesse wird im Folgenden detailliert eingegangen.

Die Methoden der Oberflächenphysik ermöglichen die Präparation von wohldefinierten Oberflächen, die mittels spektroskopischer Methoden ausgesprochen gut charakterisiert werden können. Im Falle der sauberen, rekonstruierten Si(111)-Oberfläche konnten mehrere Oberflächenzustände bestimmt werden, diese sind in Abb. 2.10 a) in der projizierten Bandstruktur eingezeichnet.

Die Zustände U_1 und U_2 entstehen aufgrund der freien Valenzelektronen, den sogenannten *dangling bonds*. In der mikroskopischen Beschreibung der optischen Frequenzverdopplung wurde der einfach resonante Fall zuvor ausführlich beschrieben. Bei der Si(111)-Oberfläche liegt gerade ein solcher Oberflächenzustand, der U_1 -Zustand, resonant mit ≈ 1.5 eV. Aufgrund dieser Resonanz kommt es unter der Verwendung von 800 nm Fundamentalwellenlänge zu einer Verstärkung der 2ω -Ausbeute. Aufgrund der hohen Defektdichte von freien Valenzen an der Oberfläche wird somit die Oberflächensensitivität der SHG erhöht. Die Adsorption von Sauerstoff führt nämlich zu einer Absättigung der freien Valenzen an der Oberfläche und somit zu einer Reduktion bis hin zur Auslöschung des resonanten Beitrags. Der gleiche Effekt ist messbar, wenn Ladungsträger in dieses elektronische Band angeregt werden (roter, fetter Pfeil in Abb. 2.10 a)), der resonante Signalbeitrag nimmt ab. In Abb. 2.10 b) ist die normierte zeitaufgelöste SH-Intensität dargestellt. Das direkte Pumpen der leeren Oberflächenzustände führt zu einer Abschwächung der Resonanz. Wird das System jedoch bei Sauerstoffangeboten $\gtrsim 1.6$ L gepumpt, so weist das transiente Signal einen starken Anstieg auf. Dies liegt daran, dass das gesamte SH-Signal aus einem resonanten

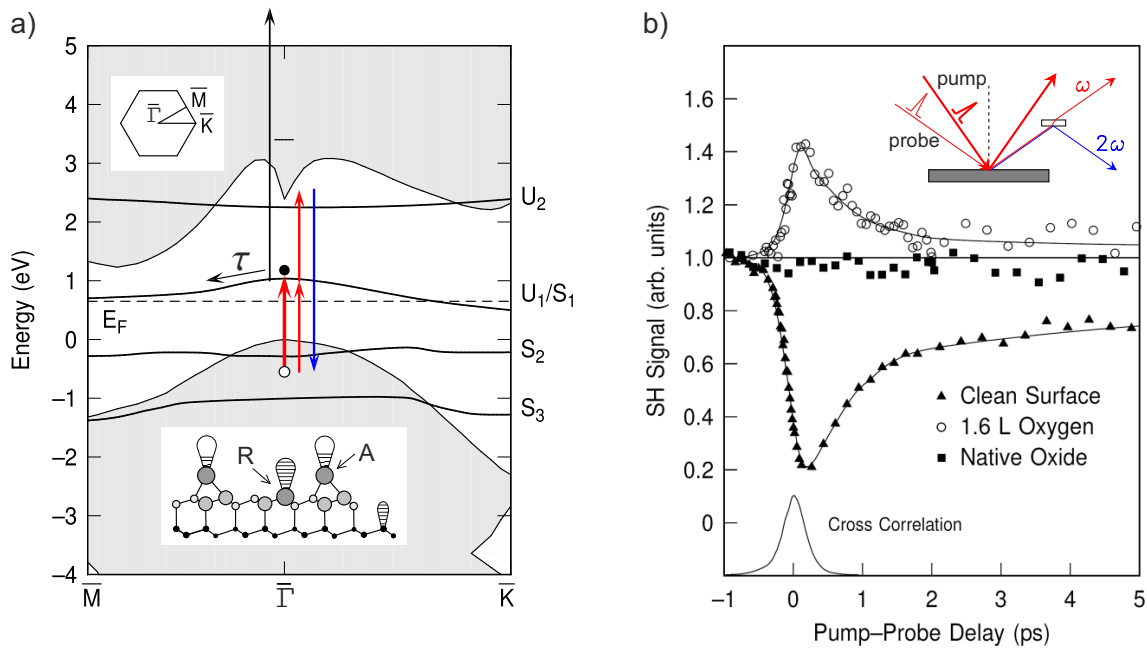


Abb. 2.10: a) Projizierte Bandstruktur der Si(111)-Oberfläche mit Oberflächenzuständen an den ausgewählten Punkten im k -Raum. Inset unten zeigt die Rekonstruktion der Oberfläche und die teils gefüllten und vollen Valenzen. b) Transientes SH-Signal für die saubere Si(111)-Oberfläche, die mit $\Theta \approx 1.6$ L Sauerstoff bedeckte Oberfläche und die mit natürlichem Oxid bedeckte Oberfläche. Abbildungen entnommen aus Ref. [10].

bedeckungsabhängigen Anteil und einem konstanten nichtresonanten Anteil zusammengesetzt ist. Zwischen diesen beiden Anteilen liegt eine makroskopische Phase vor, sodass es beim Signalminimum zu einer destruktiven Interferenz kommt; in diesem Fall führt das Pumpen der Zustände zu einem Anstieg des transienten Signals. Bei der natürlichen Oxidschicht ist kein transientes Signal messbar. Nichtsdestotrotz, das Abklingen des Signals lässt Rückschlüsse auf den Zerfall der elektronisch angeregten Zustände mit der Zeit τ zu. Diese Ergebnisse konnten für kleine Intensitäten mit der Zweiphotonen-Photoemission untersucht und korreliert werden [10].

Die SHG konnte außerdem erfolgreich mit Messungen an Transienten Gittern kombiniert werden [8, 9, 76]. Das sogenannte Fünfwellenmischen ist eine Erweiterung des Vierwellenmischen, bei der die Detektion der zweiten Harmonischen die zusätzliche Grenzflächensensitivität liefert. Diese experimentelle Methode ermöglicht die Detektion der Dynamik von kohärenten und inkohärenten Prozessen an der Grenz- bzw. Oberfläche. Speziell für die Si(001)-Oberfläche konnte der Zerfall der transienten, ultraschnellen SH-Antwort der Streuung von angeregten Elektronen im D_{down} -Band an unterschiedlichen Orten im k -Raum zugeordnet werden [9]. Bei diesen Experimenten profitiert die SHG von den wohldefinierten Bedingungen im Ultrahochvakuum, außerdem ist die Si-Oberfläche die am besten verstandene Halbleiteroberfläche.

Wie im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigt, führt die Anwesenheit eines elektrischen Feldes zu einem zusätzlichen SH-Beitrag, dem sogenannten EFISH-Beitrag. Dabei ist die Ursache für ein elektrisches Feld zunächst gleichgültig, externe statische Felder aber auch intrinsische Felder können zusätzliche 2ω -Beiträge hervorrufen. Intrinsische Felder können beispielsweise aufgrund von Bandverbiegungen zustande kommen. Ebenso können sich schnell ändernde Felder die Festkörpereigenschaften verändern und Quellen für die zweite Harmonische sein; dazu gehören beispielsweise THz-Felder [77] oder Prozesse wie das schnelle Abschirmen intrinsischer Felder durch erzeugte Ladungsträger [78]. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen reagiert sehr sensitiv und direkt auf die Änderung der Felder. Die Verwendung ultrakurzer Laserimpulse in Kombination mit der Anrege-/Abfragetechnik ermöglicht nun die Dynamik dieser Felder im Femtosekundenbereich zu untersuchen.

Jüngst wurde die zeitaufgelöste SHG insbesondere dazu verwendet, den Ladungstransfer zwischen unterschiedlichen Materialien, das heißt an Heterogrenzflächen, zu untersuchen. Prominentestes Beispiel ist die Grenzfläche zwischen Bleiselenid (PbSe)-Nanokristallen und dem Substrat Titandioxid (TiO_2) [11]. In Abb. 2.11 sind Teile der Arbeiten von Tisdale und Mitarbeitern dargestellt. Nach der Anregung durch Fs-Laserimpulse ist ein starker SH-Signalanstieg zu erkennen, welcher auf Pikosekundenzeitskala abfällt und durch Oszillationen moduliert ist. Der schnelle Anstieg wird als Ladungstransfer senkrecht zur Grenzfläche interpretiert, der zum Aufbau eines elektrischen Feldes und damit zu einem EFISH-Beitrag führt. Weiterhin wird eine lineare Abhängigkeit des Signalanstiegs ΔSHG von der Anregeintensität beobachtet.

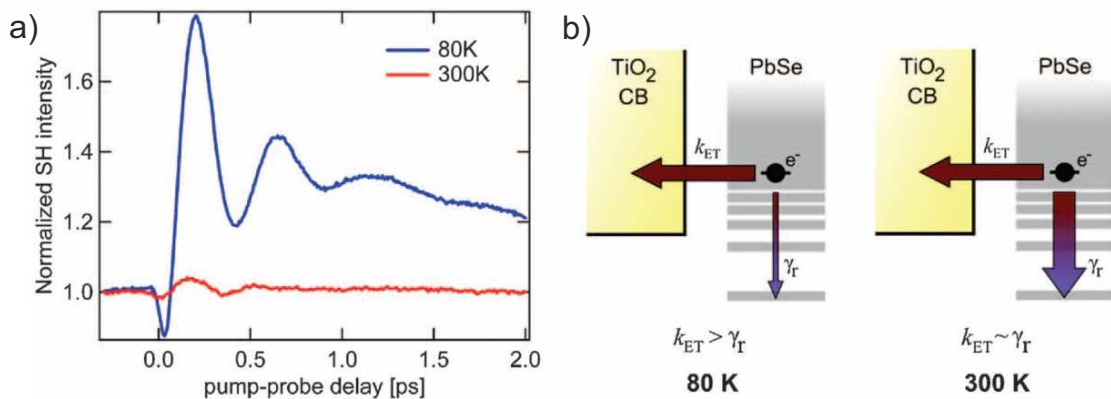


Abb. 2.11: a) Zeitaufgelöste SHG einer TiO_2 -Oberfläche. Es wurde eine 1.5 ML dicke Schicht mit 3.3 nm großen PbSe Nanokristallen untersucht. b) Illustration der konkurrierenden Prozesse, der Pfad des Elektronentransfers senkrecht zur Grenzfläche k_{ET} und der Relaxation innerhalb eines Quantenpunktes γ_r . Bei höheren Temperaturen wird die Relaxation der heißen Elektronen im Quantenpunkt vergleichsweise wichtig gegenüber dem Prozess des Ladungstransfers. Abbildung entnommen aus Ref. [11].

Wie in Gleichung 2.26 dargestellt, ist für kleine $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ eine lineare Abhängigkeit des 2ω -Signals von der eingestrahnten Intensität zu erwarten. Die Relaxation des Feldes wird laut Ref. [11] durch Phononoszillationen in den Nanopartikeln moduliert. Bei höheren Temperaturen wird der kleinere SH-Anstieg einer höheren Relaxationsrate innerhalb der Nanopartikel zugesprochen, laut Tisdale *et al.* können somit weniger Elektronen räumlich an der Grenzfläche getrennt werden.

Es wurden ebenfalls Grenzflächen zwischen organischen Systemen untersucht: Bei der Pentacen/Fulleren-Grenzfläche [12] und Kupferphthalocyanin (CuPc)/Fulleren-Grenzfläche [13] wurde ebenfalls ein deutlicher Signalanstieg des transienten SH-Signals nach Anregung durch Fs-Laserimpulse detektiert und durch einem Ladungstransfer interpretiert. Das jüngste Beispiel von Park und Mitarbeitern ist in Abb. 2.12 dargestellt [14]. Hier wird die Grenzfläche zwischen dem anorganischen Halbleiter GaAs und dem organischen Kupferphthalocyanin untersucht. Die Interpretation sieht vor, dass die vom Laserfeld erzeugte Raumladungszone zu einer Abschwächung des intrinsischen Feldes und damit zu einer Reduktion der Bandverbiegung und einer Verkleinerung des EFISH-Signals führt. Zum anderen soll der Transport von Löchern aus dem GaAs in die Oberflächenzustände sowie den HOMO (engl. für *highest occupied molecular orbital*) des CuPcs, zu einer Verstärkung des EFISH-Beitrags führen. Je nachdem welche anfängliche Stärke der Bandverbiegung vorliegt und wie effizient der Lochtransport stattfindet, kommt es somit zu einem initialen Signalanstieg oder -abfall.

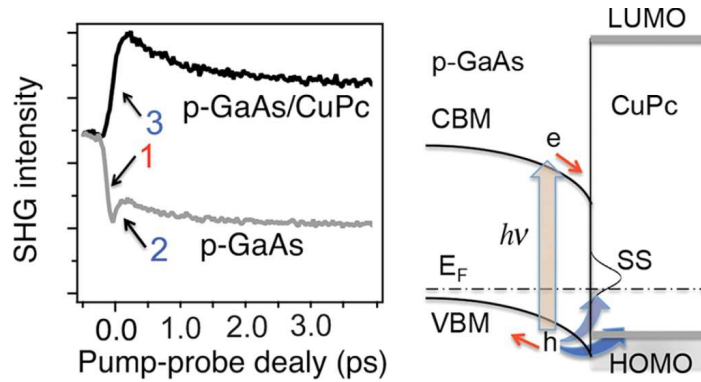


Abb. 2.12: Link: transientes SH-Signal von der GaAs/CuPc-Grenzfläche im Vergleich zur p-dotierten GaAs-Wafer. Rechts: Anregungsschema: Neben dem Abschirmungseffekt der angeregten Ladungsträger existiert laut Park *et al.* der konkurrierende Lochtransport vom GaAs in die CuPc-Schicht. Abbildung entnommen aus [14].

Sowohl bei der zeitaufgelösten Spektroskopie resonanter Zustände, als auch bei der Untersuchung der Dynamik eines Ladungstransfers an der Grenzflächen ist es ausgesprochen wichtig die genau Beschaffenheit der Grenzfläche zu kennen. Dabei ist es unabdingbar die Grenzfläche mittels adäquater Komplementärmethoden zu untersuchen.

Zeitaufgelöste SHG-Messungen an wohldefinierten anorganischen Halbleiterheteroschichten zur Untersuchung des Ladungstransfers wurden wider besseres Wissen bisher nicht durchgeführt. Es existieren zwar Messungen an der GaAs/Oxid-Grenzfläche [7, 79] und einer GaInP/GaAs/GaInP-Quantentopfstruktur [80], diese zielen jedoch auf die Detektion kohärenter Phononen in der Zeitdomäne ab. Auch bei dieser Art der Spektroskopie werden, neben den durch die Phononen modulierten 2ω -Signalen, auch transiente SH-Signale gemessen, die eine Dynamik auf Subpikosekundenzeitskala aufweisen. Der schnelle Anstieg um $t \approx 0$ wird jedoch zumeist als „Kohärentes Artefakt“ abgetan und das transiente Signal wird ungeachtet der Dynamik in vielen Publikationen wie eine Art Untergrund abgezogen, um die reine Signaloszillation und die damit verbundenen phononischen Eigenschaften auszuwerten.

2.3 Kohärente Phononenspektroskopie

Im Allgemeinen finden atomare Bewegungen im Festkörper in einer völlig willkürlichen Phase zueinander statt. Mittels impulsiver Anregung kann man diese völlig zufälligen Bewegungen jedoch in eine Bewegung treiben, bei der alle Atome des Gitters in Phase schwingen; diese Gitterschwingung bezeichnet man als kohärentes Phonon. Die einzelnen Quasiteilchen können im Sinne der Wellenmechanik miteinander interferieren.

Wohlbekannte optische Methoden zur Untersuchung von Phononen sind unter anderem Ramanstreuung und Infrarotspektroskopie. Diese haben jedoch nur einen eingeschränkten Zugang zur Grenzfläche, wohingegen die transiente lineare Reflektivitätsmessung lediglich durch die Ausdringtiefe des reflektierten Lichts beschränkt ist. Bei dieser Methode wird die Änderung der Reflektivität einer Probe als Funktion der Verzögerung zwischen einem intensiven Anregimpuls und einem schwachen Abfrageimpuls detektiert. Die sich periodisch ändernde Reflektivität ist ein Maß für die kohärente Gitterschwingung. Zudem erlaubt diese Methode die Untersuchung der Dynamik der Elektron-Phononkopplung. Der folgende Abschnitt beleuchtet rudimentär die Grundlagen der kohärenten Phononenspektroskopie, zum detaillierteren Studium sei insbesondere Ref. [81] empfohlen. Als Einführung wird zunächst die Ramanstreuung erläutert, es folgen die Generationsmechanismen kohärenter Phononen und die Phonon-Plasmon gekoppelte Mode wird eingeführt.

2.3.1 Ramanstreuung an Zinkblendestrukturen

Bei der inelastischen Wechselwirkung von Licht mit Materie kommt es zum Energieaustausch durch Absorption oder Emission eines Phonons. Diese inelastische Streuung von Licht an Atomen oder Molekülen wird Ramanstreuung genannt. Die Ramanstreuung ist ein inkohärenter Prozess, sie läuft stochastisch ab und es besteht keine Phasenbeziehung zwischen den erzeugten Phononen. Der Effekt wird dann in der inelastischen Komponente des gestreuten Lichts als schwache Seitenbande sichtbar, diese ist von

der elastischen Komponente durch die Phononfrequenz separiert. Die Intensität der Ramanstreuung ist proportional zu $\vec{e}_i R \vec{e}_s$, wobei \vec{e}_i die Polarisierung der einfallenden Welle, \vec{e}_s die der gestreuten Welle und R den Ramantensor darstellt. Dabei setzt sich der Ramantensor zusammen aus

$$R = \frac{\delta\chi}{\delta\vec{Q}} \vec{e}_Q \quad (2.27)$$

mit der Suszeptibilität χ , dem „Verschiebungsvektor“ \vec{Q} und $\vec{e}_Q = \vec{Q}/|\vec{Q}|$ [53]. Bei einem Zinkblendekristall kommt es aufgrund der zweiatomigen Basis zu einer Aufspaltung des optischen Phononenzweigs. Man unterscheidet zwischen longitudinal-optischen Phononen (engl.: *logitudinal-optical phonon*, LO-Phonon) und transversal-optischen Phononen (engl.: *transversal-optical phonon*, TO-Phonon). Während bei ersterem, im Analogon zur zweiatomigen Kette, geladenen Ionenrümpfe eine longitudinale Bewegung zueinander führen, das heißt der Wellenvektor des Phonons entlang der Auslenkung der Atome zeigt, erfolgt bei der TO-Mode die atomare Bewegung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Daraus ergeben sich unterschiedliche Ramantensoren für LO- und TO-Phononen im Zinkblendekristall:

$$\overleftrightarrow{R}_{\text{LO}} = \begin{pmatrix} 0 & a_{\text{LO}} & 0 \\ a_{\text{LO}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

$$\overleftrightarrow{R}_{\text{TO}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{\text{TO}} \\ 0 & a_{\text{TO}} & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & a_{\text{TO}} \\ 0 & 0 & 0 \\ a_{\text{TO}} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Hierbei ist $a_{\text{LO}} = a_{\text{EO}} + a_{\text{DP}}$ und $a_{\text{TO}} = a_{\text{DP}}$ [82]. Der Index EO wird für den kurzreichweitigen Teil der Fröhlich-Wechselwirkung zwischen LO-Phononen mit $\vec{q} \approx 0$ und einem makroskopischen Feld verwendet. Der Index DP steht für die Wechselwirkung mit dem Deformationspotential. Für größere \vec{q} gibt es erlaubte und verbotene Ramanstreuung, die verbotene folgt dem Ramantensor:

$$\overleftrightarrow{R}_{\text{forbidden}} = \begin{pmatrix} a_{\text{F}} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\text{F}} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\text{F}} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

mit a_{F} der verbotenen Raman Polarisierbarkeit. Für GaAs weiß man, dass die störstelleninduzierte Fröhlich-Streuung (engl.: *impurity-induced Fröhlich scattering*) gegenüber der intrinsischen Fröhlich-Streuung überwiegt [83, 84]. Bei der LO-Mode in der Verarmungszone der Oberfläche sowie der Phonon-Plasmon gekoppelten Mode sind es vor allem der Franz-Keldysh-Effekt [85] und Mechanismen wie die Schwankung der Ladungsträgerdichte (engl.: *charge density fluctuations*, CDF) [86], die zur dipolverbotenen Ramanstreuung beitragen. Je nach Einstrahlrichtung und Detekti-

onsrichtung ergeben sich aus der Form des Ramantensors Auswahlregeln, auf diese wird in Kapitel 6.2.2 im Rahmen der Diskussion sehr detailliert eingegangen; sie gelten in gleicher Weise für kohärente Schwingungen.

2.3.2 Generation und Detektion

Kohärente Phononen stellen im Allgemeinen Schwingungen des gesamten Kristallgitters dar, bei denen eine feste Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Oszillatoren vorliegt. Für eine kleine Auslenkung der Atome um ihre Ruhelage folgen sie der Bewegungsgleichung des harmonischen gedämpften Oszillators [81]

$$\mu \left[\frac{\delta^2 Q(t)}{\delta^2 t} + 2 \cdot \gamma \frac{\delta Q(t)}{\delta t} + \Omega^2 \cdot Q(t) \right] = F(t) \quad (2.31)$$

mit μ als reduzierte Masse, der Phonondämpfungskonstante γ und der Frequenz Ω . Diese Gleichung wird durch

$$Q(t) = Q_0 \exp(\Gamma t) \sin(2\pi\Omega t + \Psi) \quad (2.32)$$

gelöst. Die treibende Kraft, die zur Erzeugung des Phonons führt, ist im vorliegenden Fall das einfallende Laserfeld. Sie wird durch

$$F_j(t) = R_{ijk} E_k E_l - \frac{e^*}{\epsilon_\infty \epsilon_0} \int_{-\infty}^t dt' J_j(t')$$

beschrieben. Dabei ist e^* die effektive Gitterladung und E_k und E_l die Komponenten des einfallenden Laserfeldes. Der erste Term in dieser Gleichung stellt den Term der sogenannten impulsiven stimulierten Ramanstreuung (engl.: *impulsive stimulated Raman scattering*, ISRS) und der zweite Term die transiente Abschirmung des Verarmungsfeldes (engl.: *transient depletion field screening*, TDFS) dar. Durch die Detektion der transienten Reflektivität R kann nun die Verschiebung des Atomkerns Q , die mit dem LO-Phonon verbunden ist, vermessen werden. In erster Ordnung kann die Änderung ΔR durch

$$\Delta R = \frac{\delta R}{\delta n} \Delta n \approx \frac{\delta R}{\delta \chi} \frac{\delta \chi}{\delta Q} Q \quad (2.33)$$

ausgedrückt werden, es ist n der Brechungsindex und χ die lineare Suszeptibilität. Da nun $\delta \chi / \delta Q$ der Ramantensor erster Ordnung ist, sieht man an Gleichung 2.33, dass nur Raman-aktive Phononen als kohärente Modulation der Reflektivität detektiert werden können, welche in der jeweiligen Detektionsgeometrie den Raman-Auswahlregeln genügen [53]. Phononen haben typischerweise Schwingungsperioden im Bereich von Pikosekunden, weshalb in der Regel ultrakurze Laserimpulse zur Anregungen benötigt werden. Im Allgemeinen unterscheidet man dabei zwischen zwei Mechanismen der optischen Anregung. In Abb. 2.13 sind diese Generationsmechanismen gegenüberge-

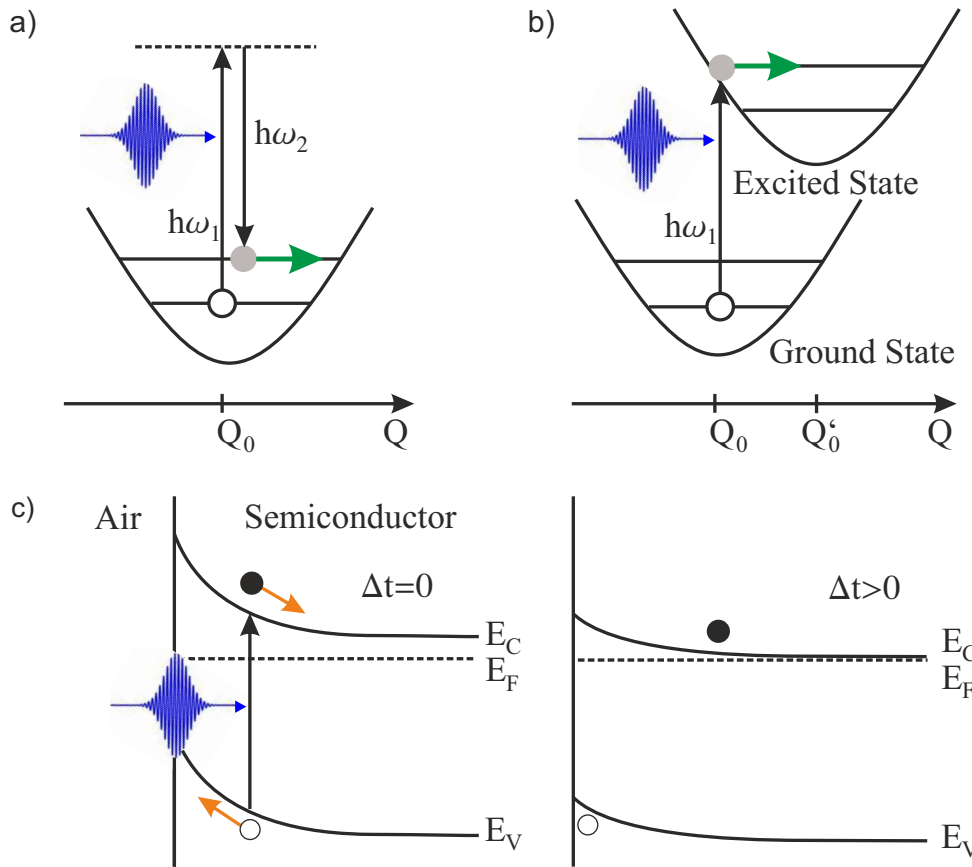


Abb. 2.13: Schematische Darstellung der Anregungsmechanismen zur Erzeugung kohärenter Phononen. a) stellt den nicht-resonanten Fall dar, b) zeigt den resonanten Fall und ein Spezialfall der resonanten Anregung TDFS ist in c) skizziert. Abbildung nach Ref. [81].

stellt. Im Nicht-resonanten Fall a) wird das Atom, wie im Analogon des Fadenpendels, aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Die phononische Anregung erfolgt im aufgeführten elektronischen Bild im elektronischen Grundzustand. Für die Auslenkung Q bedeutet das, dass zum Zeitpunkt $T = 0$ die Bewegung startet, also eine sinusartige Oszillation um die Ruhelage vorliegt; der ISRS-Prozess ist im Allgemeinen nichtresonant. Für den resonanten Fall hingegen wird das System mit der Eigenfrequenz angeregt, die Anregung des Phonons erfolgt dann in diesem angeregten Zustand, wie in Abb. 2.13 b) dargestellt. Dabei nimmt die Auslenkung eine phasenverschobene, das heißt eine kosinusartige Form an; dies ist beim resonanten ISRS der Fall. Beim TDFS führt das eingestrahelte Laserfeld zu einer Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren, die eine schnelle Abschirmung der Bandverbiegungen verursachen. Die Atome spüren die schnelle Veränderung des Potentials und beginnen um ihre Ruhelage zu oszillieren. Der TDFS-Mechanismus ist in Abb. 2.13 c) skizziert.

2.3.3 Phonon-Plasmon-gekoppelte Moden

In polaren Verbindungshalbleitern koppeln LO-Phononen mit oszillierenden Ladungsträgerdichten und formen gemeinsam die sogenannte LO-Phonon-Plasmon gekoppelte Mode (engl.: *LO phonon plasmon coupled mode*, LOPC) [87, 88]. Die Frequenzen dieser Mode können durch das Lösen der frequenzabhängigen dielektrischen Antwortfunktion bestimmt werden [89, 90]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\Omega_{\text{LO}}^2 - \Omega_{\text{TO}}^2}{\Omega_{\text{TO}}^2 - i\Gamma\omega - \omega^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega} \right) = 0, \quad (2.34)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_∞ , den Dämpfungskonstanten Γ und γ für das Plasmon bzw. das Phonon und dem LO- und TO-Phononfrequenzen Ω_{LO} und Ω_{TO} . Für die Plasmafrequenz ω_p gilt

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{m^* \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty}}, \quad (2.35)$$

mit der Ladungsträgerdichte n und der effektiven Masse m^* . Im stark gedämpften Fall ($\gamma > \Omega_{\text{LO}}$), wie es beim Lochplasma in GaAs der Fall ist, liegt eine Lösung der Funktion zwischen Ω_{LO} und Ω_{TO} vor [89, 90]. Können Plasma und Phonondämpfung jedoch vernachlässigt werden ($\gamma = \Gamma = 0$), wie es beim Elektronenplasma in n-GaAs der Fall ist [85], so ist die Frequenz der LOPC-Mode gegeben durch:

$$2\omega_\pm = \omega_p^2 + \Omega_{\text{LO}}^2 \pm \left[(\omega_p^2 + \Omega_{\text{LO}}^2)^2 - 4\omega_p^2\Omega_{\text{TO}}^2 \right]^{1/2}. \quad (2.36)$$

Dadurch wird ein oberer LOPC-Arm (L_+) generiert, der oberhalb der Ω_{LO} liegt und ein niedriger Arm (L_-), der unterhalb Ω_{TO} aufzufinden ist [87, 88]. Es gibt im Wesentlichen drei Mechanismen, welche für die Ramanstreuung an LOPC-Mode verantwortlich sind: das Deformation-Potential, der kurzreichweitige Teil der Fröhlich-Wechselwirkung und Fluktuationen der Ladungsträgerdichte. Details werden in Ref. [85] aufgeführt.

Kapitel 3

Experimentelles

Dieses Kapitel beschreibt das verwendete Lasersystem und die optischen Aufbauten, mit denen die Experimente zur Rotationanisotropie sowie zur zeitaufgelösten SHG realisiert wurden. Es wird zudem das Heizen der Probe durch Laserbeschuss abgeschätzt, die Datenverarbeitung der *FastScan*-Messungen erläutert und eine kurze Einführung zur Herstellung und Charakterisierung der Proben gegeben.

3.1 Lasersystem und optischer Aufbau

Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse wurden zum größten Teil in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik des Fachbereichs Physik an der Philipps-Universität Marburg im ZAPESI Labor (Akronym für: *zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie*) gewonnen; hier wurden alle SHG-Experimente durchgeführt. Im *laboratory of ultrafast dynamics* an der *University of Pittsburgh* wurden die Daten zur Transienten Reflektivitätsänderung aufgenommen. Auf letzteres wird im Anhang A.1 näher eingegangen, da dieser Aufbau nur verwendet und nicht konzipiert wurde. Bei der Vorstellung des in Marburg verwendeten Lasersystems wird auf Teile aus der Referenz [91] sowie [92] zurückgegriffen, es folgt eine Erläuterung des optischen Aufbaus.

3.1.1 Lasersystem

Grundlage des optischen Aufbaus bildet, sowohl für die Messungen der Rotationsanisotropie als auch die zeitaufgelösten Experimente, ein kommerzielles Verstärkersystem der Firma COHERENT, vergleiche Abb. 3.1. Es besteht aus einem Ti:Saphir Oszillator, (*Mira Seed*, [93]), welcher kontinuierlich von einem Neodym:Yttrium-Vanadat Festkörperlaser (Nd:YV04, VERDI-V5) bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt wird. Durch den Effekt der Kerr-Linsen Modenkopplung [94] erzeugt der Oszillator Laserimpulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm mit einer Bandbreite von ungefähr 35 nm bei einer Repetitionsrate von 76 MHz. Um diesen Oszillatorstrahl zu verstärken, d. h. die Energie pro Impuls unter Verlust an Repetitionsrate zu erhöhen, wurde in dieser Arbeit ein regenerativer Verstärker (engl.: *amplifier*) verwendet.

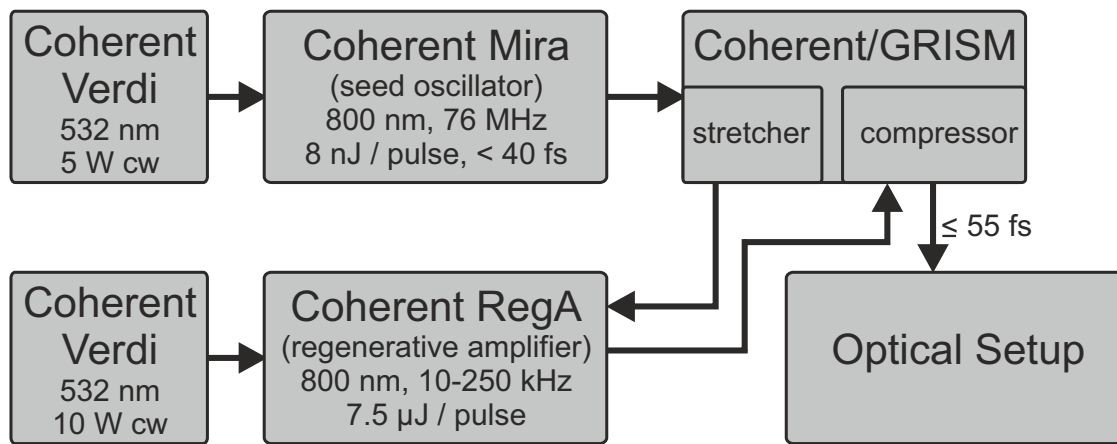


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Lasersystems. Beschreibung siehe Text. Der weiterführende optische Aufbau wird in Abb. 3.3 dargestellt.

Die beiden Methoden, die zum Aufweiten und Komprimieren der Spektren der optischen Impulse verwendet wurden, sollen im Folgenden kurz erläutert werden und sind in Abb. 3.2 gegenübergestellt. Die Messungen zur Rotationsanisotropie wurden größtenteils mittels *Stretcher/Compressor*-Aufbau bestritten, wohingegen die TRSHG-Experimente mit dem sogenannten *GRISM*-Aufbau durchgeführt wurden.

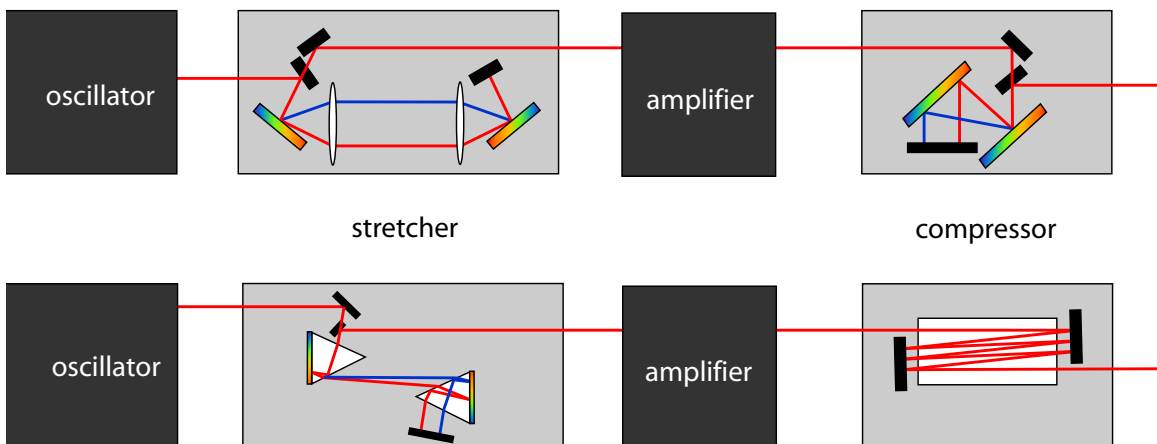


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines auf Gittern basierendem CPA System (oben); die Gitter sind im 4f-Aufbau angeordnet und werden in Verbindung mit einem Standard Gitterkompressor verwendet. Beim DPA Aufbau (unten) realisieren GRISMs die Aufweitung während ein einfacher Glasblock die Impulse nach der Verstärkung komprimiert. Abbildung entnommen aus Referenz [92].

Im *stretcher* wird der optische Impuls zeitlich verlängert, damit die hohe Leistungsdichte im Verstärker keine Strahlenschäden verursacht. Im *amplifier* wird ein einziger eingekoppelter Impuls mittels des Prinzips der *chirped pulse amplification* (CPA) im *RegA 9050* [95] verstärkt [94]. Dabei durchläuft der Impuls einen Ti:Saphir-Kristall, in dem durch einen weiteren Nd:YVO₄ Festkörperlaser (VERDI, V10) eine Besetzungsinversion erzeugt wurde, welche unter Anwesenheit des Impulses zur stimulierten Emission führt. Der akusto-optische Modulator, ein aktiver Güteschalter (engl.: *Q-switch*), unterdrückt die Lasertätigkeit in der Kavität solange der Laserimpuls nicht den Kristall durchläuft. Somit bleibt die Besetzungsinversion erhalten und kann beim nächsten Durchlauf abgefragt sowie akkumuliert werden. Nach etwa 19 solcher Umläufe wird der verstärkte Impuls durch die Pockelszelle ausgekoppelt und in den Gitterkompressor geleitet, wo die Impulse bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm auf ungefähr 55 fs komprimiert werden. Die variabel einstellbare Repetitionsrate (10–100 kHz) wurde bei allen Versuchen bei 19 kHz gehalten. Die Repetitionsrate wird im vorliegenden Fall durch die Detektion limitiert (vgl. nächster Abschnitt).

Die zeitliche Breite der Laserimpulse, die durch den *stretcher/compressor*-Aufbau erreicht wurde, konnte mit dem alternativen *GRISM*-Aufbau auf 42 fs reduziert werden [92]. Dabei findet die Aufweitung des Strahls in einer Kombination aus Gitter und Prisma (engl.: *grids and prisms*, GRISM) statt und das Prinzip der *down chirped amplification* führt zur Verstärkung der Pulse. Im wesentlichen unterscheiden sich die beiden Arten der Verstärkung durch die Vorzeichen der jeweiligen Dispersionen zweiter und dritter Ordnung, die sowohl durch Beugung, Brechung und dem Material, aus welchem die optische Komponente selbst besteht, erzeugt wird. Vorteile im Gegensatz zum *stretcher/compressor*-Aufbau bestehen darin, dass die *GRISMs* separat bedient und optimiert werden können, die Transmissionverluste im Glasblock, der zur Kompression verwendet wird, können auf 10% reduziert werden und es kommt zu keiner Verkipfung der Pulsfronten.

3.1.2 Optischer Aufbau zur RASHG und TRSHG

Der optische Aufbau ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Es wurde auf den Einbau von durchweg dielektrischen Spiegeln geachtet, um eine Verbreiterung der Laserimpulse zu verhindern. Eine Kombination von Wellenplatte (engl.: *half-wave plate*, $\lambda/2$ plate) und Polarisator (engl.: *polarizer*) dienen dazu, die Leistung sowie die Polarisation der Laserimpulse zu modifizieren. Der Laserstrahl wird mit einem Strahlteiler (engl.: *beam splitter*) in zwei Teile geteilt, der schwächere Anteil wird später Abfrageimpuls genannt; dieser wurde auch verwendet, um die Vermessung der Rotationsanisotropie durchzuführen. Dabei passiert der Strahl einen Rotfilter (RG556) und wird dann auf die Probe fokussiert, die auf einer Rotationsbühne befestigt ist. Ein Motor ermöglicht das gleichmäßige Drehen um den Azimutalwinkel. Die Experimente zur Rotationsanisotropie können durch Blocken des anderen Strahlengangs vollständig unabhängig

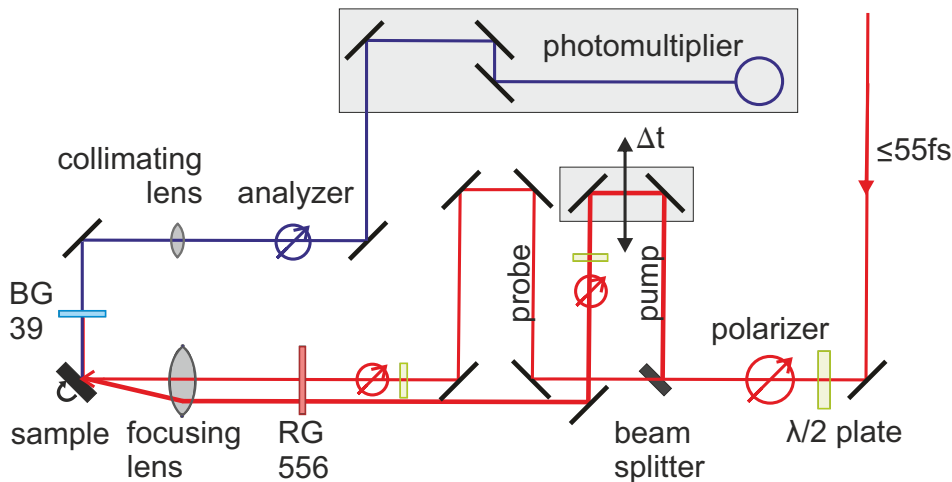


Abb. 3.3: Optischer Aufbau zum Vermessen der Rotationsanisotropie; dazu ist die Probe drehbar gehalten. Ein Strahlteiler wird verwendet, um Anrege- und Abfragestrahl voneinander zu trennen. Über einen Verschiebemotor wird sukzessive die Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragestrahl variiert, somit kann das transiente 2ω -Signal gemessen werden. Details zum Aufbau sind dem Text zu entnehmen.

durchgeführt werden. Der Anteil, der später Anregeimpuls heißt, wird über eine verschiebbare Verzögerungsstrecke geleitet; der Schrittmotor begrenzt die Zeitauflösung zu 0.33 fs. Anrege- und Abfrageimpuls werden nicht kollinear geführt, um eine räumliche Trennung zu vereinfachen. Dennoch wurde darauf geachtet, dass beide die gleichen optischen Komponenten durchlaufen, um eine ähnliche Dispersion in den einzelnen Strahlengängen zu erzeugen, die durch die Justage des Kompressors, respektive der *GRISMs*, wieder komprimiert werden können. Lediglich der Abfragestrahl durchläuft sowohl den Strahlteiler, als auch einen dickeren Teil der Fokussierlinse (engl.: *focusing lens*), weil er der Mittelpunktstrahl der Linse ist. Das vom Abfrageimpuls erzeugte, optisch frequenzverdoppelte Licht wird dann mittels eines Bandpassfilters (BG39) von der Fundamentalen getrennt und über eine Kollimationslinse (engl.: *collimating lens*), sowie einen Glan-Taylor Analysator (engl.: *analyzer*) mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (engl.: *photomultiplier*, (PMT)) nachgewiesen. Dielektrische Spiegel, die für 400 nm beschichtet sind und ein geschwärztes Gehäuse tragen zu einer verbesserten Trennung von Streu-/Umgebungslicht und der Fundamentalen bei. Das einfallende SH-Licht wird vorverstärkt und mittels eines 20 kHz Boxcar-Integrator-Averager detektiert. Zudem wurde ein Aufbau konzipiert, in welchem das SH-Signal eines Quarzkristalls verwendet wurde, um Schwankungen des Lasers zu berücksichtigen. Die hohe Sensitivität des erzeugten SH-Signals auf die Eigenschaften des Laserimpulses sollten damit ausgeglichen werden; Details dazu sind in Ref. [96] und Ref. [64] aufgeführt. Die Messungen zur Rotationsanisotropie wurden alle durch das *pP*-Signal des Quarzkristalls normiert. Wobei *pP* bedeutet, dass der von einer p-polarisierte Fundamental

erzeugte p-polarisierter Anteil der zweiten Harmonischen gemessen wird.

3.1.3 Charakterisierung der Laserimpulse

Um ein wohldefiniertes Anrege-/Abfrageexperiment durchzuführen, sollten die verwendeten Laserimpulse wohl charakterisiert sein. Nach der Fokussierung des Strahls durch eine Linse spielt sowohl die zeitliche Breite als auch die Fläche, die mit dem Gausschen Laserprofil beleuchtet wird, eine große Rolle. Damit kann die Energiedichte der einzelnen Impulse berechnet werden. Dabei treten einige Punkte auf, die berücksichtigt werden sollten: Zunächst soll die Intensität des Abfragestrahls so gering wie möglich gewählt werden, um die durch den Anregeimpuls induzierten Effekte nicht zu stören. Zudem kann eine unterschiedliche Form der Laserimpulse auf der Probe nicht ausgeschlossen werden, da Anrege- und Abfrageimpuls durch die gleiche Linse fokussiert werden. Es wird also kein homogener Bereich abgefragt, wie das bei den vorangegangenen Experimenten der Fall war [63]. Dennoch wird darauf geachtet, das Überlappsignal zu maximieren und somit stets im Maximum des Laserimpulses zu messen.

Das Bestimmen des zeitlichen Überlapps wurde wie in Mauerer beschrieben durchgeführt [63]. Ein BBO Kristall wurde verwendet, um einen groben zeitlichen Überlapp zu erzeugen. Dazu wird im räumlichen Überlapp der beiden Impulse das Signal im Zwischenwinkel beobachtet, während die Verzögerungszeit zwischen den beiden Impulsen verändert wird. Im zeitlichen und räumlichen Überlapp wird dann zusätzlich das Summenfrequenzsignal im Zwischenwinkel abgestrahlt. Nach der Optimierung mit dem Kristall wird an die gleiche Stelle die Probe montiert und das Signal aus dem Zwischenwinkel von der Probe mittels Verstärkungstechnik nachgewiesen. Wird nun die Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls verändert und das Summenfrequenzsignal detektiert, so liefert dies direkt die Kreuzkorrelation der beiden Laserimpulse auf der Probe und gibt somit ein Maß für die Dauer der Laserimpulse wieder. Im Nullpunkt, dem Maximum der Kreuzkorrelation, wird nun iterativ der räumliche Überlapp optimiert und anschließend wieder der zeitliche Überlapp überprüft. In Abb. 3.4 ist eine solche Optimierung der Impulslänge mit den *GRISMs* dargestellt, die die Breite der Korrelation kann auf 62 fs minimiert werden. Durch die Detektion des Summenfrequenzsignals wird die Faltung zweier gaussförmiger Impulse vermessen, demnach gilt für die Breite des Laserimpulses $\text{FMHM} = 1/\sqrt{2} \cdot \text{FWHM}_{\text{SHG}}$; es folgt eine zeitliche Breite von 43 fs. Auch die Stärke der erzeugten zweiten Harmonischen ist ein Maß für die Länge der Laserimpulse. Denn die SH-Ausbeute $S(2\omega)$ ist direkt antiproportional mit der Impulslänge τ des eingestrahnten Impulses mit Energie E und Frequenz ω

$$S(2\omega) = \frac{32\pi^3\omega\sec^2\theta}{c^3\hbar\epsilon(\omega)\sqrt{\epsilon(2\omega)}} \left| \chi_s^{(2)} \right|^2 \frac{E^2}{A\tau} \quad (\text{in cgs - Einheiten}), \quad (3.1)$$

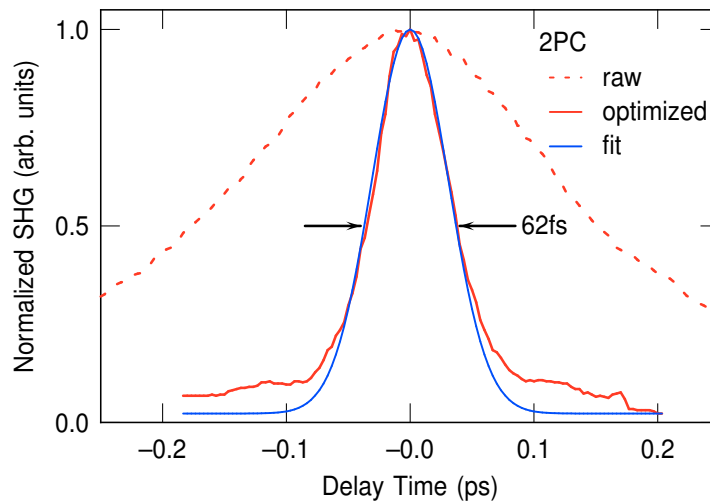


Abb. 3.4: Normiertes SH-Signal im Zwischenwinkel. Die gestrichelte rote Linie zeigt die Breite der Zwei-Puls-Korrelation im nicht optimierten Zustand, die durchgezogene rote Linie nach dem Optimierung mittels *GRISMs*. In Blau ist die Anpassung der optimierten Messdaten dargestellt, es ergibt sich eine Breite von 62 fs.

dabei ist θ der Einfallswinkel, ϵ die dielektrische Konstante bei der jeweiligen Wellenlänge, $\chi_s^{(2)}$ die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung und A die ausgeleuchtete Fläche. Typischerweise liegt $\chi_s^{(2)}$ dabei in der Größenordnung von 10^{-15} esu·cm für Silizium ein 800 nm-Anregeimpuls, der mit einem Einfallswinkel von $\theta = 45^\circ$ auf die Probe trifft, Energien von $E = 0.3 \mu\text{J}$ und eine Fläche von $A = 0.25 \mu\text{m}^2$ bestrahlt mit einer zeitlichen Breite von $\tau = 50$ fs erzeugt ungefähr $\sim 10^6$ Photonen pro Laserimpuls. Damit reicht in erster Ordnung das Messen der SH-Intensität aus, um eine Optimierung der Impulslänge durch die Dispersionskompensation vorzunehmen. Die sehr kleinen Konversionseffizienzen bedingen das sorgfältige Trennen von zweiter Harmonischer und Fundamentaler Welle mittels Filter und dielektrischer Spiegel. Der Radius des Laserspots auf der Probe wurde mit der Rasierklängenmethode zu $10 \mu\text{m}$ bestimmt.

3.2 Laserheizen

Bei der Verwendung kurzer Laserimpulse kann es immer auch zu irreversiblen laserinduzierten Prozessen, wie beispielsweise das Heizen der Probe bis zum Eintreten des Schmelzvorgangs oder der Ablation, kommen. Eine kurze Abschätzung zum Aufheizen des Gitter soll hier vorgenommen werden. Bei der Verwendung ultrakurzer Laserimpulse (fs-Impulse) spielt die Gitterdiffusion zunächst keine Rolle. Vergleicht man nämlich die Diffusion der angeregten Leitungselektronen, so stellt man fest, dass diese im Vergleich zu Elektron-Phononkopplung sehr langsam ist. Typischerweise be-

trägt die Diffusionskonstante C_e für GaP $\approx 6 \text{ cm}^2/\text{s}$, bei einer Eindringtiefe ($1/\alpha$) in GaP von $160 \text{ }\mu\text{m}$ (für 800 nm) bräuchten die Elektronen, um das Volumen zu verlassen, ungefähr 3 ms . Im Gegensatz dazu läuft die Elektron-Phonon-Kopplung allerdings im Pikosekundenbereich ab. Damit kann folglich die im Elektronensystem gespeicherte Energie nicht effizient über die Diffusion der Elektronen aus dem Bereich der Eindringtiefe transportiert werden, bevor die Energie an das Gitter abgegeben wird. Demnach gilt als Näherung, dass die gesamte Energie des Laserimpulses im Bereich der Eindringtiefe zur Temperaturerhöhung beiträgt. Man kann diese mit der folgenden Formel abschätzen:

$$\Delta T_{\text{s,pulse}} = \frac{F_{\text{abs}} \cdot \alpha}{\rho \cdot C_{\text{spez}}}. \quad (3.2)$$

Bei einer unendlich dicken Schicht GaP (vgl. mit den in Tab. 3.1 aufgeführten Konstanten) würde es damit zu einem Temperaturanstieg von $\Delta T_{\text{s,pulse,GaP}} = 1.1 \text{ K}$ kommen. Ebenfalls gilt für Silizium obige Formel, aus den gleichen beschriebenen Gründen; mit den vorliegenden Konstanten für die Dichte ρ , die Wärmekapazität C_{spez} , und Absorptionskoeffizient α folgt für Silizium jedoch eine Temperaturerhöhung von $\Delta T_{\text{s,pulse,Si}} = 40 \text{ K}$. Da bei Schichtdicken von 70 nm nahezu alle Leistung bis zur Siliziumschicht vordringen kann, gilt diese Temperaturerhöhung in erster Näherung auch für die verwendeten GaP/Si-Schichtsysteme.

Größe	C_e	ρ	C_{spez}	F_{abs}	$\alpha_{800\text{nm}}$	$\Delta T_{\text{s,pulse}}$
Einheit	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	cm^{-1}	K
GaP	6.5	4.14	703	52.5	62.83	1.1
Si	<36	2.33	450	48.8	861	40.0

Tab. 3.1: Reale Temperaturerhöhung einer Probe $\Delta T_{\text{s,pulse}}$ durch Beschuss mit Laserlicht mit den zur Berechnung notwendigen Konstanten. Die Bedeutungen der Abkürzungen sind im Text zu finden.

Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, sollten von diesem Temperaturanstieg nicht beeinträchtigt sein. Bei einem Längenausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{expansion}} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [97], liegt die Ausdehnung im Promillebereich, was zu keiner makroskopischen Veränderung des Materials führen kann. Die gefundene Zerstörschwelle für die Heterostruktur ist also kein thermisches Schmelzen [98], sondern muss eine Ablation des Materials hervorrufen. Da jedoch alle Messungen unterhalb der Zerstörschwelle durchgeführt wurden, wird hier nicht näher auf diesen Effekt eingegangen, sondern lediglich auf Literatur und Referenzen darin verwiesen [99, 100].

Neben dem oben erwähnten Ansatz zur Berechnung der Temperaturerhöhung gilt ebenfalls das folgende sehr vereinfachte Vorgehen. Durch den permanenten Beschuss mit intensiver Laserstrahlung mit einer mittlere Leistung \bar{P} wird kontinuierlich Ener-

gie vom Festkörper aufgenommen. Dieser Vorgang wird kontinuierliches Laserheizen (engl.: *continuous wave heating*, cw-Heizen) genannt und soll im Folgenden für die Materialien Si und GaP abgeschätzt werden.

Mit einem Spotdurchmesser des Lasers von $2r_0 = 20 \mu\text{m}$ im Fokus, sind Radius r_s und Dicke d_s der Probe klein demgegenüber. Damit kann die Temperaturerhöhung $\Delta T_{s, \text{cw}}$ über den Wärmeabtransport in den Kristall hinein abgeschätzt werden. Dieser Wärmetransport entspricht im thermischen Gleichgewicht dem Anteil der absorbierten Leistung P_{abs} . Für ein gaußförmiges Strahlprofil gilt mit der Wärmeleitfähigkeit κ folgender Ausdruck für die Temperaturerhöhung [101]:

$$\Delta T_{s, \text{cw}} = \frac{P_{\text{abs}}}{\sqrt{\pi} r_0 \kappa} . \quad (3.3)$$

Wie oben wird auch hier nur der absorbierte Anteil der Leistung berücksichtigt:

$$P_{\text{abs}} = (1 - R) \bar{P}. \quad (3.4)$$

Die Reflektivität R folgt aus den Fresnelschen Formeln (siehe z.B. [102]). Typischerweise beträgt die absorbierte Leistung deutlich weniger als $P_{\text{abs}} < 6 \text{ mW}$, dieser Wert wird hier verwendet, um eine maximale Temperaturerhöhung abzuschätzen. Die Wärmeleitfähigkeiten liegen bei $\kappa_{\text{Si}} = 1.5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $\kappa_{\text{GaP}} = 0.77 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Damit folgt bei Raumtemperatur für die jeweiligen Materialien ein Temperaturanstieg von

$$\Delta T_{s, \text{cw}, \text{Si}} = 3.31 \text{ K} \quad (3.5)$$

$$\Delta T_{s, \text{cw}, \text{GaP}} = 1.64 \text{ K} . \quad (3.6)$$

Damit sind die Temperaturerhöhungen in den jeweiligen Materialien kleiner als die oben berechneten und können somit nicht zum Schmelzen der Probe führen. Auch eine andere Art der Beschädigung, wie beispielsweise die Ablation kann ausgeschlossen werden.

3.3 Datenverarbeitung der Shakerdaten

Die Daten wurden in Teilen mit Hilfe der sogenannten *FastScan*-Methode aufgenommen. Dabei wird die Verzögerungsstrecke des Anregeimpulses kontinuierlich mit 20 Hz über die eingestellte Amplitude abgefahren. Mit dem *ScanDelay* der Firma APE kann maximal eine Amplitude, die einer Verzögerungszeit von 15 ps entspricht, eingestellt werden. Dabei bewegt sich ein Katzenauge, welches den Strahl zurückwirft, sinusartig vor und zurück. Der vom Shaker generierte Trigger wird dann auf ein Digitaloszilloskop gegeben. Mit den durch das Boxcar aufaddierten Signalen wird dann im *sweep*-Modus ein *sampling* durchgeführt.

Die sinunsförmige Bewegung des Katzenauges führt dazu, dass die Zeitachse mo-

duliert ist. In Abb. 3.5 ist das Signal des Shakers in blau aufgetragen. Im angezeigten Messbereich wird eine halbe Sinusschwingung durchlaufen, diese entspricht der am Shaker eingestellten Amplitude. Da der Spiegel nur im mittleren Bereich eine lineare Bewegung vollzieht, liegen hier näherungsweise äquidistante Zeitintervalle vor. Anders an den Umkehrpunkten, an denen der Spiegel die Geschwindigkeit $v = 0$ m/s einnimmt. Es muss eine Skalierung der Achse mit der Sinusfunktion vorgenommen werden. In Abb. 3.5 sind in grün typische Rohdaten dargestellt, sie sind lediglich auf den Anfangswert zu Zeiten $t < 0$ fs normiert. Für die gelben Datenpunkte liegt hingegen die auf dem Sinus skalierte Zeitachsen vor. Bei dieser Datenreihe ist die x-Achse jedoch nicht mehr in äquidistante Zeitintervalle unterteilt; an den Umkehrpunkten des Shakers liegen die Datenpunkte sehr dicht mit nur kleinen Zeitabschnitten vor. Dies fällt besonders an den Rändern der Kurve auf, der Unterschied zwischen den über die skalierte und unskalierte Zeitachse aufgetragenen Datenpunkten zeigt dies deutlich. Damit diese Werte bei der quantitativen Anpassung keine zu große Gewichtung in der Berechnung der Abweichung einnehmen, werden die Datenpunkte künstlich über eine Mittelung reduziert. Damit liegen zwar weniger äquidistante Datenpunkte vor, jedoch werden somit wie bei der *SlowScan*-Methode alle Werte in einer Anpassungsroutine gleich gewichtet. Wie die roten Punkte in Abb. 3.5 zeigen, ist die Anzahl der Datenpunkte nach wie vor ausreichend, um eine Anpassung durchzuführen.

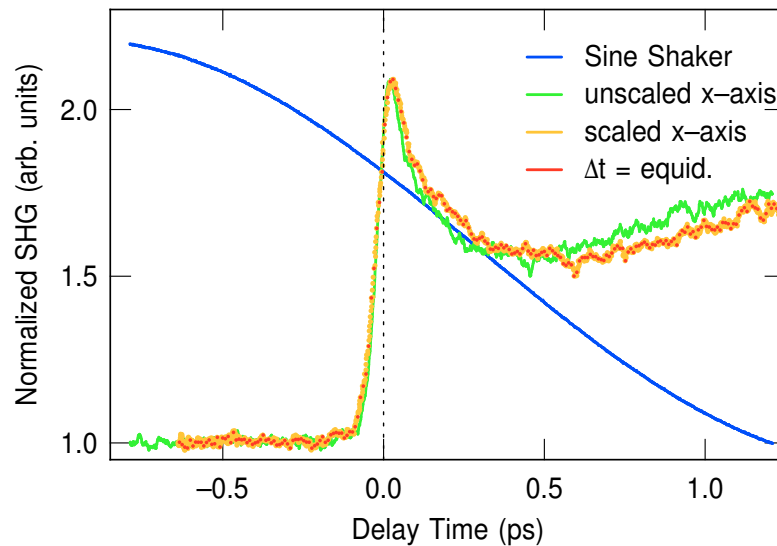


Abb. 3.5: Normiertes SH-Signal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls. Für die grünen Datenpunkte wurde keine Skalierung vorgenommen, wohingegen für die gelben und roten Datenpunkte eine Skalierung der x -Achse mit dem ebenfalls eingezeichneten Sinusfunktion (blau) vorgenommen wurde. Mit dieser Modifikation wird die nichtlineare Zeitachse berücksichtigt.

3.4 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten GaP/Si-Proben wurden von Dr. A. Beyer und Dr. J. Ohlmann aus der AG Experimentelle Halbleiterphysik im *Structure & Technology Research Laboratory* (STRL, Leitung Prof. Dr. K. Volz) [26] mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (engl.: *metalorganic vaporphase epitaxy*, (MOVPE)) in einem *Aixtron AIX 200 GFR* Reaktor gewachsen. Bei dieser Art des geordneten Wachstums von kristallinem Material auf ein kristallines Trägersubstrat liegen die Ausgangsstoffe für das Wachstum, die sogenannten Präkursoren (engl: *precursor*), als metallorganische Verbindungen vor. Das Trägergas (H_2) mit den *precursor*-Molekülen wird, wie in Abb. 3.6 angedeutet, in einem laminaren Gasstrom durch den Reaktor geleitet. Die verwendeten *precursor* Triethylgallium (TEGa) und Tertiärbutylphosphin (TBP) können durch Konvektion zum heißen Substrat gelangen und an der Oberfläche adsorbieren. Sie diffundieren über die Oberfläche, bis sie schließlich in einer chemischen Reaktion in den Festkörper inkorporiert werden; die organischen Restbestandteile des *precursor* werden abtransportiert. Bei den verwendeten *precursor*-Materialien kommt es aufgrund des niedrigen Gleichgewichtsdampfdrucks von TEGa gegenüber TBP über dem Substrat, zum inkongruenten Wachstum. Bei einem Überangebot von TEGa wird dabei nicht der GaP-Kristall aufgebaut, sondern es kommt zu Ausbilden von Ga-Tropfen, das heißt jegliche Ga-Atome werden in den Kristall eingebaut, während ein Überangebot von TBP desorbieren kann.

Zum Herstellen der Proben wurden Si(001)-Wafer gewählt, bei denen ein 0.1° Fehlschnitt in die [110]-Richtung vorliegt. Details zur Präparation des Si-Wafers können in Ref. [23, 36] nachgelesen werden. Nach dieser Prozedur wird mit Silan (SiH_4) eine ungefähr $1\ \mu m$ dicke Pufferschicht Silizium gewachsen. Es kommt zum Ausbilden von Doppelstufen und einer Rekonstruktion der Dimere, in einer D_A -Rekonstruktion, wie von Volz und Mitarbeitern gezeigt wurde [18, 21]. Dies liegt an den hohen H_2 -Drücken, denn unter Ultrahochvakuumbedingungen sind D_B -Stufen energetisch günstiger [103]. Diese Struktur besitzt nur einen kleinen Anteil einatomar hoher Stufen, was die Anzahl an möglichen APBs minimiert.

Nach dieser Präparation wird nun GaP nukleiert. Bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 450° wird die Nukleationschicht aufgebracht. Diese Schicht wird im gepulsten Modus (engl.: *flow rate modulated epitaxy*, (FME)) gewachsen. Dabei werden die beiden *precursor*-Materialien der Gruppe III und V abwechselnd, mit einsekündiger Wachstumsunterbrechung in den Reaktor gegeben. Diese Methode verhindert das Ausbilden von Stapelfehlern, wie später noch deutlich wird und in Ref. [20] gezeigt wurde. Die Anzahl der verwendeten Zyklen lag bei den vorliegenden Proben bei 17. Sollen dickere Schichten hergestellt werden, so wird nach der Nukleationsschicht in den kontinuierlichen Abscheidemodus (engl.: *continous growth mode*, CGM) übergegangen, dies erfolgt bei höheren Temperaturen von 675° . Ein Erhöhen der Wachstumstemperatur zwingt die APBs zum Abknicken und Annihili-

ren. Eine Manipulation der Struktur der Grenzfläche sowie die Schichtqualität wurde hier durch unterschiedliche Partialdrücke der *precursor*-Materialien und somit dem V/III-Verhältnis realisiert.

In Tab. A.3 sind die verwendeten Proben aufgelistet: der obere Teil (getrennt durch eine horizontale Linie) zählt Schichten auf, bei denen lediglich bei niedrigen Temperaturen die Nukleationsschicht aufgebracht wurde. Das Wachstum wurde mit TEGa begonnen. Bei den restlichen dickeren Proben wurde zudem im kontinuierlichen Modus eine Überschicht aufgebracht und im Gegensatz zu den Nukleationsschichten wurde hier mit TBP begonnen. Die restlichen Details zum Wachstum sind in der Tabelle aufgeführt. Die Dicke der Proben konnte mittels der hochauflösenden Röntgenbeugung (engl.: *high resolution X-ray diffraction*, HR-XRD) mit dem *X'Pert Pro diffractometer* bestimmt werden, Details dazu sind Ref. [23] zu entnehmen. Strukturelle Untersuchungen wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop *JEOL 2200FS* durchgeführt und im *high-angle annular dark field* (HAADF)-Modus besteht die Möglichkeit mit einer extrem hohen chemischen Selektivität die Zusammensetzung von Grenzfläche und Schicht zu untersuchen; auch hier sei auf Ref. [36] verwiesen. Die in dieser Arbeit vorgestellten TEM- und AFM-Aufnahmen wurden alle von Dr. A. Beyer im STRL aufgenommen.

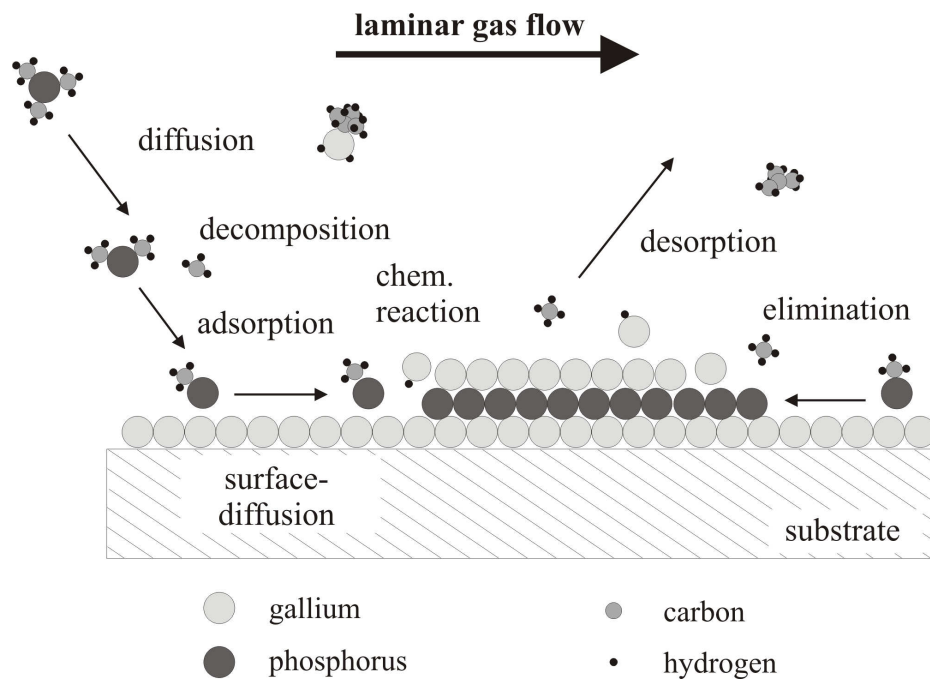


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der MOVPE nach Ref. [104]. Ein laminarer Gasstrom bringt die Prekursor-Materialien mittels Trägergas in den Reaktor, am Substrat findet anschließend eine Zersetzung des Prekursor-Materials in seine Bestandteile statt, während die jeweiligen Atomarten in ein Kristallgitter eingebaut werden, desorbieren die restlichen organischen Bestandteile.

Kapitel 4

Rotationsanisotropie der GaP/Si(001)-Grenzfläche

In diesem Kapitel wird die Rotationsanisotropie der optischen Frequenzverdopplung für verschieden GaP/Si(001)-Proben behandelt. Nach einer kurzen Beschreibung der nichtlinearen Antwort des GaP- sowie Si-Festkörpers, liegt der Fokus des ersten Abschnitts auf der Untersuchung der Rotationanisotropie der GaP/Si-Grenzfläche für verschiedene Wachstumsmodi innerhalb der MOVPE. Im Speziellen wurde bei der Herstellung dieser dünnen Schichten die Konzentration des *Ga-precursors* systematisch variiert. Die Ergebnisse werden angepasst und TEM-Messungen lassen eine Korrelation der nichtlinearen Antwort mit der Struktur der Grenzfläche und der Schicht zu. Im zweiten Abschnitt wird die Rotationsanisotropie für verschiedene Schichtdicken systematisch vermessen und mittels Ergebnissen aus AFM- und TEM-Messungen diskutiert.

4.1 Abhängigkeit der SH-Antwort von der Probenpräparation

Die nichtlineare Antwort eines Kristalls wird im Wesentlichen durch die intrinsche Größe $\chi^{(2)}$, die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung, bestimmt. Dabei ist $\chi^{(2)}$ ein Tensor dritter Stufe, dessen Einträge hauptsächlich durch die Struktur des Kristalls determiniert sind. Wie im Kapitel 2.2 eingeführt, können die Quellen für die zweite Harmonische unterschiedlichster Art sein. Um die nichtlineare Antwort von GaP/Si(001)-Heteroschichten zu interpretieren, wurden deshalb zunächst Messungen an sowohl GaP- als auch Si-Festkörperproben durchgeführt. Dazu wurden handelsübliche Wafer vermessen, für die eine n-Dotierung vorlag. Da alle Experimente unter Umgebungsdruck durchgeführt wurden, liegen die Proben generell in oxidiert Form vor; Quelle für das SH-Signal sind deshalb auch die Si-SiO₂ Grenzschicht und die GaP-Oxid Grenzschicht. Es kann keine Aussage über die mikroskopische Struktur dieser Oxidschichten gemacht werden, sie liegen in einer amorphen Form vor. Der Einfluss der dünnen oxidierten Schichten ist gering, wie bei der Betrachtung der experimen-

tellen Ergebnisse für die Festkörperproben deutlich wird.

Wie in Abb. 4.1 a) skizziert, wird selektiv eine feste Polarisationskomponente der zweiten Harmonischen unter 45°-Einfallswinkel bei gegebener Polarisation der Fundamentalwellen als Funktion des Azimuts detektiert. Die Bruchkanten aller Proben verlaufen dabei entlang der $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung, diese Kanten sind im Falle der Heteroschichten bedingt durch das Substrat. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Richtungen ist nur bedingt möglich. In Abb. 4.1 b) und c) sind die Ergebnisse der Rotationsanisotropiemessungen für verschiedene Polarisationskombinationen gezeigt; in Kleinbuchstaben ist die Polarisation der eingestrahlteten Fundamentalwellen angegeben, Großbuchstaben stehen für die detektierte Polarisationskomponente der zweiten Harmonischen; wird beispielsweise bei p -polarisierter Fundamentalwelle der s -polarisierte Anteil der zweiten Harmonischen detektiert, so gilt die Abkürzung pS . Die Signale liegen in normierter Form vor, folglich sind die Signalhöhen absolut untereinander vergleichbar. Sie sind entsprechend der Legende und dem in der Mitte angegebenen Faktor skaliert.

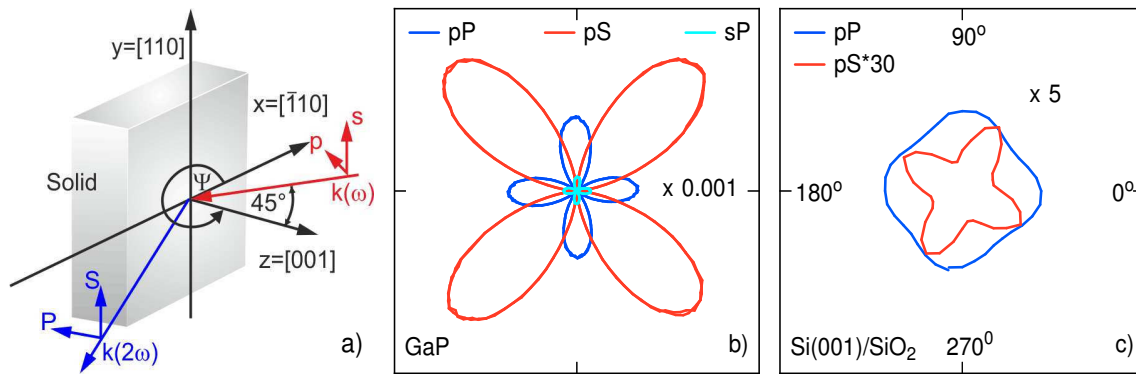


Abb. 4.1: a) Skizze zum Messprinzip. b) Rotationsanisotropie des GaP-Wafers für die angegebenen Polarisationskombinationen, c) zeigt die Rotationsanisotropie des oxidierten Si-Wafers. Die Polargraphen folgen den Achsen in c), dabei ist 0° parallel zur $[\bar{1}10]$ - bzw. $[110]$ -Richtung.

Es ist direkt erkennbar, dass die maximale Signalhöhe des GaP-Wafers um bis zu vier Größenordnungen größer ist als die der Si-SiO₂ Probe. Der Polargraph ermöglicht einen einfachen und direkten Zugang zu den vorliegenden Symmetrien und Anisotropien, deshalb wird diese Form der Darstellung in dieser Arbeit vorzugsweise verwendet [2]. Der GaP-Kristall weist ein vierzähliges Signal auf, welches im s -polarisierten SH-Signal um einen Winkel von $\pi/4$ verschoben vorliegt. Diese Signalform rührt von der Struktur des Zinkblendekristalls, der zur $\bar{4}3m$ -Symmetriegruppe gehört, her. Auf diese Zusammenhänge wurde in Kapitel 2.2 ausführlich eingegangen. Die Quelle dieser Anisotropie ist in Dipolnäherung ausschließlich der Dipolbeitrag des Festkörpers, der $\chi^{(2)}$ -Tensor hat folgende identische Einträge ungleich null: $\chi_{xzy} = \chi_{yzx} = \chi_{zxy} \neq 0$, dieser Eintrag wird von nun an $\chi_{b,\text{GaP}}$ genannt. Wie in der Literatur beschrieben,

erzeugt die sS -Polarisationskombination kein messbares Signal [4]. Der Beitrag der Polarisationskombination pS ist am größten und in $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung verschwindet das Signal vollständig; dies gilt auch für die Kombinationen pP und sP jeweils um 45° rotiert. Es werden keine Quadrupolbeiträge gemessen.

Der oxidierte Si-Wafer weist ein sehr schwaches Signal auf, die SH-Signale der pP und pS -Polarisationskombination sind stark vergrößert dargestellt. Anders als beim polaren GaP-Kristall wird durch die Inversionssymmetrie des Siliziums in Dipolnäherung kein Beitrag des Festkörpers erwartet, jedoch können bei hohen Feldstärken Quadrupolbeiträge erzeugt werden; diese haben die gemessene vierzählige Symmetrie. Zudem weist das Signal einen starken isotropen Beitrag auf, dabei ist das Signal in jeden azimutalen Winkel messbar. Die Quelle dieses Signals ist die Grenzfläche zwischen dem Festkörper und der Oxidschicht [55]. Eine klare Zuweisung der einzelnen Beiträge ist folglich möglich. Es wird deutlich, dass vor allem beim polaren GaP-Kristall ein starkes Festkörpersignal in pP , pS und sP messbar ist, welches unbeeinflusst von einer möglichen Oxidschicht ist. Zudem gibt es experimentelle Orientierungen des GaP-Kristalls, bei denen Signale von ausgewählten Polarisationskombinationen null werden.

Die Messergebnisse für die dünnen Schichten GaP auf Si sind in Abb. 4.2 b)-f) zusammengefasst dargestellt. Die in der unteren linken Ecke aufgeführten Abkürzungen beziehen sich auf den verwendeten Wachstumsmodus; CGM bedeutet *continuous growth mode*, während FME für *flow rate modulated epitaxy* steht. Zudem ist die Wachstumsrate angefügt, 1.3ML bedeutet 1.3 Monolagen GaP pro Zyklus. Die in b) angefügte Legende gilt für alle Darstellungen, lediglich Unterfigur f) ist zusätzlich mit Faktor 5 skaliert. Die Normierung erlaubt den Vergleich der absoluten Signalthöhen mit denen aus Abb. 4.1. Das absolute SH-Signal aller Heterostrukturen liegt für die jeweiligen Polarisationskombinationen zwischen den Signalen der beiden Festkörperproben, demnach wird eine Kombination von Beiträgen beider Festkörper, Si und GaP, gemessen. Generell ist diese Annahme richtig, denn betrachtet man die Eindringtiefe der Fundamental $\delta_{\text{GaP},\omega} = 160 \mu\text{m}$, so ist bei einer Schichtdicke von durchschnittlich $\simeq 3\text{-}4.5 \text{ nm}$ das Eindringen der Fundamental bis zur Grenzfläche und darüber hinaus noch in mehreren Mikrometern des Siliziumkristalls gewährleistet. Die limitierende Größe ist nicht die Eindringtiefe der Fundamental, sondern die Phasenverzögerung zwischen fundamentaler Welle und zweiter Harmonischer, die nach der tiefenabhängigen Generation im GaP- und Si-Festkörper zu einer Auslöschung der verschiedenen Feldkomponenten beim Austritt aus dem Festkörper führen kann. Für die vorliegende Schichtdicke wird ein deutlich kleineres Signal erwartet, alleine durch die kleine Anzahl an beitragenden Schichten. Des Weiteren können auch Quadrupolbeiträge des Si Festkörpers eine Rolle spielen, diese werden jedoch von der GaP-Schicht abgeschwächt. Es ist klar zu erkennen, dass in manchen Polarisationskombinationen kein starker GaP-Festkörperbeitrag gemessen wird. Außerdem werden Symmetrien gemessen, die weder klaren GaP noch Si Charakter besitzen. Zudem variiert das Signal mit der Schichtdi-

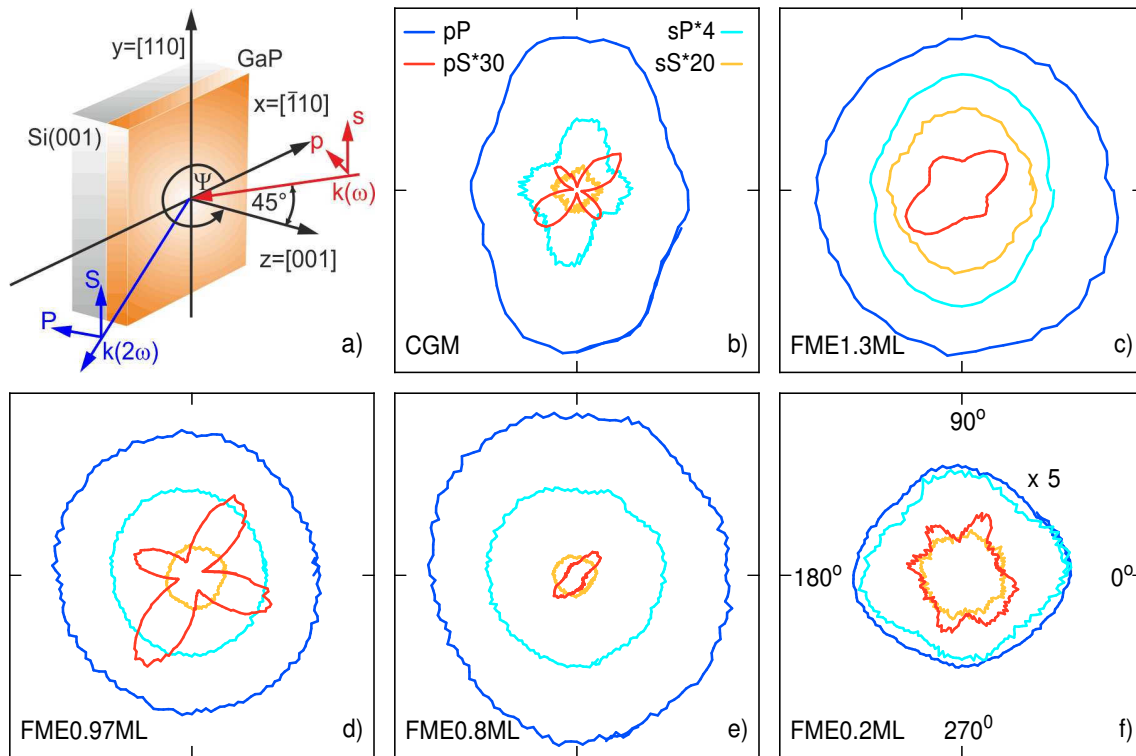


Abb. 4.2: Skizze in a) wiederholt den experimentellen Aufbau zum Vermessen der Heteroschichten. In b)-f) sind in Polardarstellung die SH-Signale für verschiedene Polarisationskombinationen dargestellt. Die Daten sind entsprechend der Legende in b) skaliert, die Signalthöhe ist absolut mit den Messungen aus Abb. 4.1 vergleichbar. Die verwendeten Abkürzungen sind im Text definiert.

cke, denn FME0.2ML wurde mit der kleinsten Wachstumsrate gewachsen und weist damit bei gleicher Anzahl an Zyklen die dünnste Schicht auf. Das SH-Signal dieser Probe ähnelt stark dem SH-Signal der Si/SiO₂ Schicht.

Im Einzelnen weisen alle Komponenten im Vergleich zu den beiden Festkörperproben ein modifiziertes Signal auf: der dominierende und auffälligste Unterschied liegt bei der Messung in pP vor, hier wird eine starke isotrope Komponente mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Zweizähligkeit vermessen. Der vierzählige Charakter des GaP-Kristalls ist nicht direkt erkennbar, auf gleiche Art ist das sP -Signal modifiziert. Das pS -Signal hingegen weist Ähnlichkeiten zum Signal des GaP-Festkörperkristalls auf, jedoch ist eine zweizählige Modifikation sowie für manche Probenpräparationen ein isotroper Anteil messbar. Zusätzlich ist ein deutlich messbares Signal in sS Polarisation vorhanden, was bei den Messungen der Festkörperproben null ist. Die deutlichen Unterschiede zwischen Festkörper und Heteroschicht können nur von der Grenzfläche und der Modifikation der Kristallstruktur der GaP-Schicht herrühren.

Das Signal der dünnen Schichten besitzt in pP einen starken isotropen Charakter, der in GaP-Wafer nicht messbar ist. Zur näheren Untersuchung wurde dieser Beitrag

als Funktion der Leistung vermessen, die Ergebnisse dazu sind in Abb. 4.3 dargestellt, der Fehler liegt innerhalb der Datenpunkte. Die SH-Intensitäten der dünnen Schicht GaP auf Si zeigen, unabhängig von der azimuthalen Orientierung der Probe, eine nahezu quadratische Abhängigkeit von der eingestrahlten Leistung auf. Das SH-Signal des GaP-Wafers zeigt jedoch deutlich unterschiedliche Abhängigkeiten für verschiedene azimuthale Orientierungen. Während bei einer 0°-Stellung, d.h. entlang der [110]- oder $\bar{1}\bar{1}0$ -Richtung, ein starkes SH-Signal messbar ist, welches quadratisch mit der eingestrahlten Leistung ansteigt, ist das SH-Signal bei Probenorientierung von 45°, d.h. entlang der [010]- oder [100]-Richtung, nahezu identisch Null. Erst bei hohen Leistungen tritt ein von Null verschiedener Beitrag auf, der aber insgesamt bis zu Faktor 10 kleiner als das Signal der Heterostruktur ist. Wie später deutlich wird, wird in dieser Probenorientierung in Dipolnäherung kein SH-Beitrag erwartet, weshalb es vielmehr sein kann, dass das Einstellen der Nullgradposition leicht verfehlt wurde oder dass bei diesen hohen Intensitäten auch Quadrupolbeiträge dominieren. Die experimentellen Ergebnisse verdeutlichen, dass bei den Heterostrukturen ein Beitrag gemessen wird, dessen Ursprung nicht der GaP-Festkörperbeitrag sein kann. Ursprung dieses Signals muss die Grenzfläche zwischen den beiden Materialien sein.

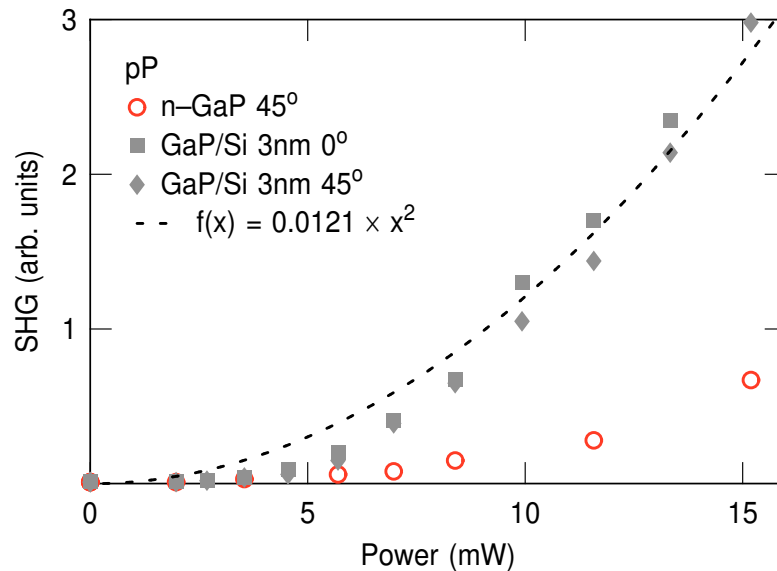


Abb. 4.3: SH-Intensität als Funktion der Leistung. Der GaP-Kristall weist in 45° Probenorientierung (entlang der [010]- oder [100]-Richtung) ein kaum messbares Signal auf. Die dünne Schicht GaP auf Si wurde an zwei Positionen vermessen: 0° Probenorientierung erlaubt Komponenten des GaP, wohingegen bei 45° keinen GaP-Festkörperbeitrag messbar ist.

4.1.1 Quantitative Analyse

Die genauen Beiträge zu der Gesamtintensität der zweiten Harmonischen werden nun aufgeschlüsselt. Im Kapitel 2.2 wurden die verschiedenen Beiträge zur zweiten Harmonischen in allgemeiner Art diskutiert. Es sei hier lediglich wiederholt, dass bei einer Rotation um den Azimut eines Kristalls die nichtlineare Suszeptibilität die Symmetrie des Signals bestimmt. Zudem bestimmt sie aber auch gemeinsam mit den optischen Eigenschaften, wie Absorption, Transmission und den Fresnellkoeffizienten, die Signalintensität. Es ergeben sich azimutale Abhängigkeiten, die sowohl von isotropem als auch von anisotropem Charakter sein können. Die vorgestellte Koordinatentransformation führt im Wesentlichen dazu, dass das Signal durch Vielfache von Sinus- und Kosinus-Funktionen beschrieben werden kann. Die Gesamtintensität ergibt sich dann aus der Summe aller erzeugten Polarisierungen, denn $I(2\omega) \propto |P^{(2)}|^2$, und hat die Form:

$$I_{ij}(2\omega) \propto |a_{ij} + \sum_{m=1}^4 (b_{ij}^{(m)} \cdot \sin m\Psi + c_{ij}^{(m)} \cdot \cos m\Psi)|^2. \quad (4.1)$$

Dabei stehen die Indizes i und j für die jeweiligen gewählten Polarisationskombinationen und die Koeffizienten a_{ij} , $b_{ij}^{(m)}$ und $c_{ij}^{(m)}$ beinhalten alle optischen Eigenschaften, insbesondere die jeweiligen Einträge des Tensors der nichtlinearen Suszeptibilität sowie die Fresnellkoeffizienten. In vorliegendem Fall reichen isotrope Beiträge und geradzahlige Symmetrien aus, um die azimutalen Abhängigkeiten zu beschreiben. Gleichung 4.1 wird nun verwendet, um die gemessenen Daten aus Abb. 4.1 und Abb. 4.2 anzupassen. Die Koeffizienten fungieren als Anpassungsparameter, die Kleinste-Quadrat-Approximation wurde verwendet.

Abbildung 4.4 zeigt einen ausgewählten Datensatz, die Daten der CGM-Probe (Abb. 4.2 b)) in gewöhnlicher Darstellung, gemeinsam mit der ermittelten Anpassungsfunktion. Der untere Teil der Abbildung zeigt die geringen Abweichungen der Anpassungsfunktion für zwei ausgewählte Messungen. Es wird deutlich, dass grundsätzlich Kombinationen aus a , $c^{(2)}$, $c^{(4)}$, $b^{(2)}$ und $b^{(4)}$ ausreichen, um das Signal vollständig zu beschreiben. Die Anpassungsparameter für die restlichen Messungen der oben gezeigten Daten wurden ebenfalls ermittelt und sind in Abb. 4.5 dargestellt. Es sind jeweils die Parameter für pP , pS und sS aufgeführt, die p-polarisierten SH-Komponenten unterscheiden sich grundsätzlich nur in der Signalthöhe um Faktor 10. Es folgt eine quantitative Analyse der jeweiligen Beiträge: Der isotrope Beitrag a bei der pP -Polarisationskombination ist der prominenteste, er überragt die anderen Koeffizienten deutlich und ist bei der GaP-Festkörperprobe nicht vorhanden. Anders hingegen der b_2 -Koeffizient, der bei den Heteroschichten im Vergleich zum GaP-Festkörper um bis zu vier Größenordnungen verringert ist und gemeinsam mit dem c_4 -Anteil eine große Veränderung des pP -Signals der CGM-Probe verursacht. Die ermittelten Anpassungsparameter der pP -Messungen weisen nur eine kleine Abhängigkeit von der Wachstumsrate auf. Der isotrope Beitrag, der zur Beschreibung der sS -Messungen

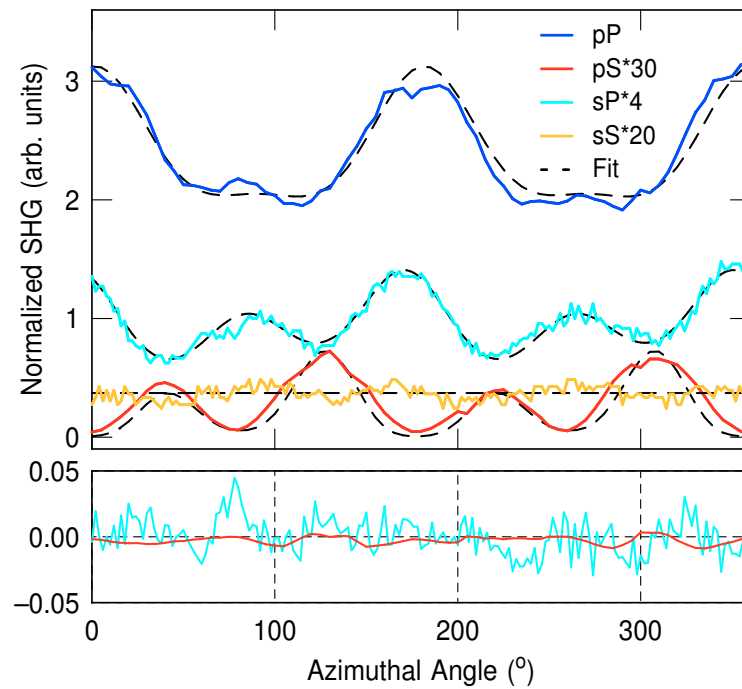


Abb. 4.4: Azimutale Abhängigkeiten des SH-Signals der CGM-Probe (vgl. Abb. 4.2 b)) und die ermittelten Anpassungsfunktionen. Im unteren Teil der Abbildung sind die Abweichungen der Anpassungsfunktion von den Messdaten für ausgewählte Polarisationskombinationen dargestellt.

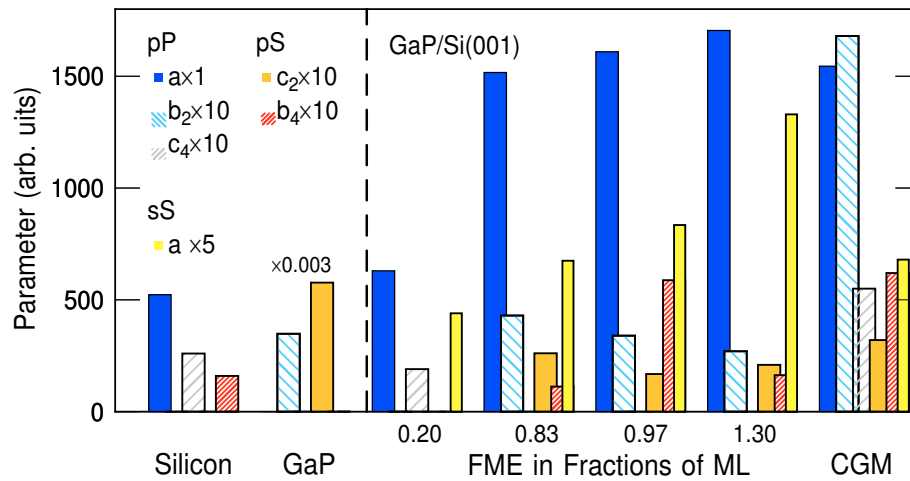


Abb. 4.5: Werte der Parameter, die zur Anpassung der Daten verwendet wurden. Ausgehend von Gleichung 4.1 werden die Ergebnisse für pP , pS und sS dargestellt.

ausreicht, erreicht hingegen ein Maximum bei der FME1.3ML-Probe. Das pS -Signal der Heterostrukturen, welches in der Gesamtform stark dem GaP-Festkörpersignal ähnelt, hat im Vergleich zum GaP-Festkörper einen um bis zu drei Größenordnun-

gen verringerten b_2 -Beitrag, jedoch ist der b_4 -Beitrag im Vergleich zur Si/SiO₂-Probe deutlich erhöht und erreicht ein Maximum bei der FME0.97ML-Probe.

Bei einer Schicht GaP auf Si gibt es unterschiedliche Beiträge im SH-Signal: die Festkörperbeiträge der einzelnen Materialien und ein Oberflächenbeitrag der GaP-Schicht. Zudem kann es ebenfalls Beiträge geben, deren Quellen beispielsweise ein lokales elektrisches Feld sind. Statische oder dynamische Felder führen zu einem zusätzlichen Symmetriebruch und verändern die Festkörpereigenschaften, wie in den Grundlagen beschrieben. Dabei kann es häufig zu einer drastischen Symmetriereduktion kommen, die zwangsläufig Einfluss auf die azimutale Abhängigkeit des Signals hat. Die azimutalen Abhängigkeiten dieser verschiedenen Beiträge sind in Tab. 4.1 als Übersicht zusammengestellt. Dabei wurden die Angaben auf Grundlage von Tab. 2.3 in diese einfachen Abhängigkeiten überführt.

origin of contribution	p -in P -out	p -in S -out	s -in P -out	s -in S -out
Si (single-domain)	$a, c^{(2)}$	$b^{(2)}$	$a, c^{(2)}$	—
Si (multi-domain)	a	—	a	—
Si bulk	$a, c^{(4)}$	$b^{(4)}$	$a, c^{(4)}$	$b^{(4)}$
Si EFISH $\chi^{(3)}$	a	—	a	—
GaP bulk	$b^{(2)}$	$c^{(2)}$	$b^{(2)}$	—
GaP EFISH $\chi^{(3)}$	a	—	a	—
GaP EFISH $\chi^{(4)}$	$b^{(2)}$	$c^{(2)}$	$b^{(2)}$	—
GaP quadrupole	$a, c^{(4)}$	$b^{(4)}$	$a, c^{(4)}$	$b^{(4)}$

Tab. 4.1: Beiträge zum SH-Signal und deren azimutaler Charakter; die Si(100) *multi*- und *single-domain* Oberfläche, die Quadrupolterme des Si-Festkörpers, GaP-Festkörperbeiträge in Dipolnäherung, GaP-EFISH und GaP-Quadrupolterme. Diese Abhängigkeiten gelten nur, wenn Ψ der Winkel zur [100]-Richtung ist.

Es wird deutlich, dass verschiedene Beiträge gleiche azimutale Abhängigkeiten besitzen. Jedoch sind unter Verwendung der gesamten Information, das heißt aller Polarisationskombinationen, nicht alle Beiträge miteinander kombinierbar.

4.1.2 Feldverstärkte SHG an GaP/Si

Die azimutalen Abhängigkeiten des SH-Signals der Silizium Oberflächen wurde, wie im Kapitel 2.2 beschrieben, aus der Form des $\chi^{(2)}$ -Tensors abgeleitet. Ebenfalls wurden die Quadrupolbeiträge des Festkörpers eingeführt und der EFISH-Effekt generell erläutert. Speziell im vorliegenden Fall wird nun der EFISH-Term unter der Annahme eines Feldes in z-Richtung diskutiert, damit wird $\mathbf{E}^{(DC)}$ zu $E_z^{(DC)}$ und die $\chi^{(3)}$ -Terme können sehr präzise bestimmt werden. Die verbleibenden Tensorelemente wurden im Kapitel 2.2 ausführlich aufgeführt, es ergeben sich sowohl für Si als auch für GaP die

gleichen in Tab. 4.1 aufgelisteten Abhängigkeiten. Dies gestaltet eine Unterscheidung der Beiträge als schwierig. Es sei hier deshalb erneut der effektive $\chi^{(3)}$ Tensor für den GaP-Kristall unter Anwesenheit eines Feldes in z -Richtung dargestellt, er ergibt sich zu:

$$\chi_{\text{eff,GaP}}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} + \mathcal{O}(E_z^2) & \mathcal{O}(E_z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{O}(E_z) & \chi_{14} + \mathcal{O}(E_z^2) & 0 \\ \mathcal{O}(E_z) & \mathcal{O}(E_z) & \mathcal{O}(E_z) & 0 & 0 & \chi_{14} + \mathcal{O}(E_z^2) \end{pmatrix}$$

Der effektive $\chi^{(3)}$ -Tensor besteht dabei aus zwei unterschiedlichen Beiträgen. Der erste Beitrag, der proportional zum angelegten elektrischen Feld ist, hat $mm2$ -Symmetrie. Die Symmetriereduktion ist damit Quelle neuer Beiträge im SH-Signal, welche die gleichen azimuthalen Abhängigkeiten besitzen wie die *multi-domain* Si-Oberfläche und der Si-EFISH-Term. Zudem werden die bereits bestehenden Terme des $\chi_{\text{GaP,b}}$ -Tensors durch Terme 4. Ordnung modifiziert [105]; diese Beiträge sind proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes und können insbesondere im pS -Signal nachgewiesen werden [106]. Durch diese Überlegung ergeben sich die angegebenen azimuthalen Abhängigkeiten in Tab. 4.1.

Der Ursprung elektrischer Felder kann von verschiedener Natur sein: In den bekannten EFISH Experimenten werden die extern angelegten Felder generell senkrecht zur Oberfläche in z -Richtung ausgerichtet, wie beispielsweise bei der Untersuchung der Si/SiO₂-Elektrolyt oder Silber-Elektrolyt Grenzfläche [107] oder der inneren Si/SiO₂-Grenzfläche [15, 16]. Zudem können sie auch an der Oberfläche in der Verarmungszone eines dotierten Halbleiters auftreten, GaAs wurde diesbezüglich ausführlich untersucht [105, 106].

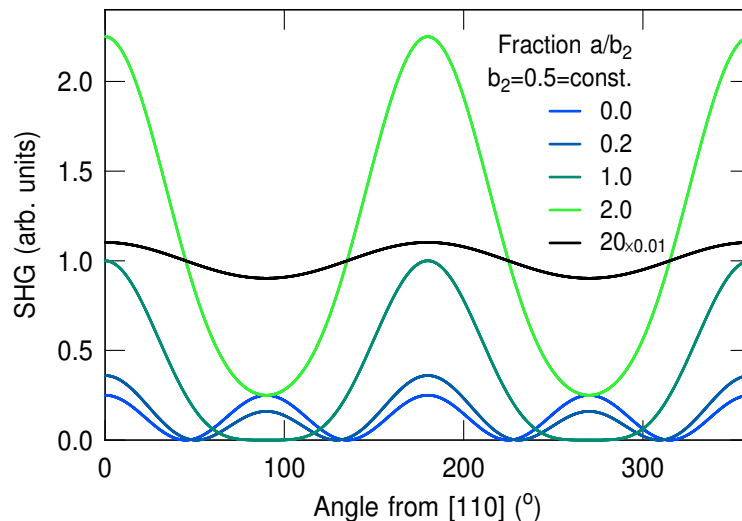


Abb. 4.6: Azimutale Variation des SH-Signals für verschiedene Verhältnisse zwischen isotropen und anisotropen Beiträgen.

Intrinsische Felder können zu vergleichbar großen Beiträgen im 2ω -Signal führen, welche die restlichen Beiträge um Größenordnungen überschreiten können. Abbildung 4.6 zeigt die Intensität der zweiten Harmonischen, wie sie durch die Kombination zweier Komponenten, nämlich a und b_2 , entstehen würde. Dabei ist der b_2 Anteil konstant gehalten und ein isotroper Anteil, wie er beim GaP- oder Si-EFISH vorkommt, variiert. Es wird deutlich, dass bereits ab sehr kleinen Werten von a ein zweizähliges Signal erkennbar wird, welches ab einem Verhältnis von eins sogar dominiert. Zudem schiebt das Minimum der Kurve, weshalb bei 90° ein Beitrag ungleich null erscheint sobald eine isotroper Anteil existiert. Für sehr große Werte von a dominiert der isotrope Beitrag, jedoch ist immer eine kleine Modulation des Signals zu erkennen.

4.1.3 Korrelation mit TEM

Die Interpretation der Daten soll nun im Einklang mit strukturellen Untersuchungen aus Messungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop geschehen. Ebenso wie die Herstellung der Proben wurden auch die Strukturuntersuchungen innerhalb der Kooperation mit dem STRL durchgeführt [26]. Die Interpretation optischer Messungen erfordert zusätzliche Information zur detaillierten Zuordnung der Quellen für nichtlineare Signale. Die Proben werden zu dünnen Keilen präpariert, damit sie mittels Elektronenmikroskop untersucht werden können. Dabei ermöglicht das STEM eine chemisch selektive Untersuchung, die mittels Abrasterfunktion zur einer Ortsauflösung im Subnanometerbereich führt. Abbildung 4.7 zeigt Bilder von ausgewählten GaP/Si(001) Heterostrukturen, es ergeben sich die angegebenen Richtungen des Kristalls. Dargestellt ist in Abb. 4.7 a) die FME1.3ML-Probe (vgl. Abb. 4.1 c)), Abb. 4.7 b) zeigt FME0.97ML (vgl. Abb. 4.1 d)), und c) korrespondiert zur CGM-Probe (vgl. Abb. 4.1 b)).

Bei den hier dargestellten Proben ist zum einen der Wachstumsmodus variiert, das heißt Schichten wurden mittel CGM und FME gewachsen und weiterhin wurde innerhalb der FME Proben der Druck des Ga-*precursors* sukzessive verändert, während der Druck des P-*precursor* bei der Herstellung jeder Probe konstant gehalten wurde. Diese Variation führt nicht nur zu einer veränderten Wachstumsrate, d. h. unter Umständen wird pro Zyklus weniger als eine Monolage GaP gewachsen, sondern bei erhöhtem TGA-Druck auch zu einem Ausbilden von Ga-Tropfen an der Grenzfläche. Während es bei einer Variation des ersten TBP-Angebots zu keiner Veränderung der Grenzfläche oder der Siliziumpufferschicht kommt, ist TGA dafür bekannt, bei Überangebot in das Silizium Substrat zu ätzen. Die Tropfen, die dadurch entstehen, modifizieren nicht nur die Grenzfläche, sondern beeinträchtigen vor allem das weitere Wachstum: Sie sind Quellen für Antiphasen. Eine solche Antiphasen ist in Abb. 4.7 a) deutlich zu erkennen. Galliumatome erscheinen wegen der größeren Masse im TEM-Bild heller als P-Atome. Die Polarität des Kristalls wechselt zwischen der rechten und

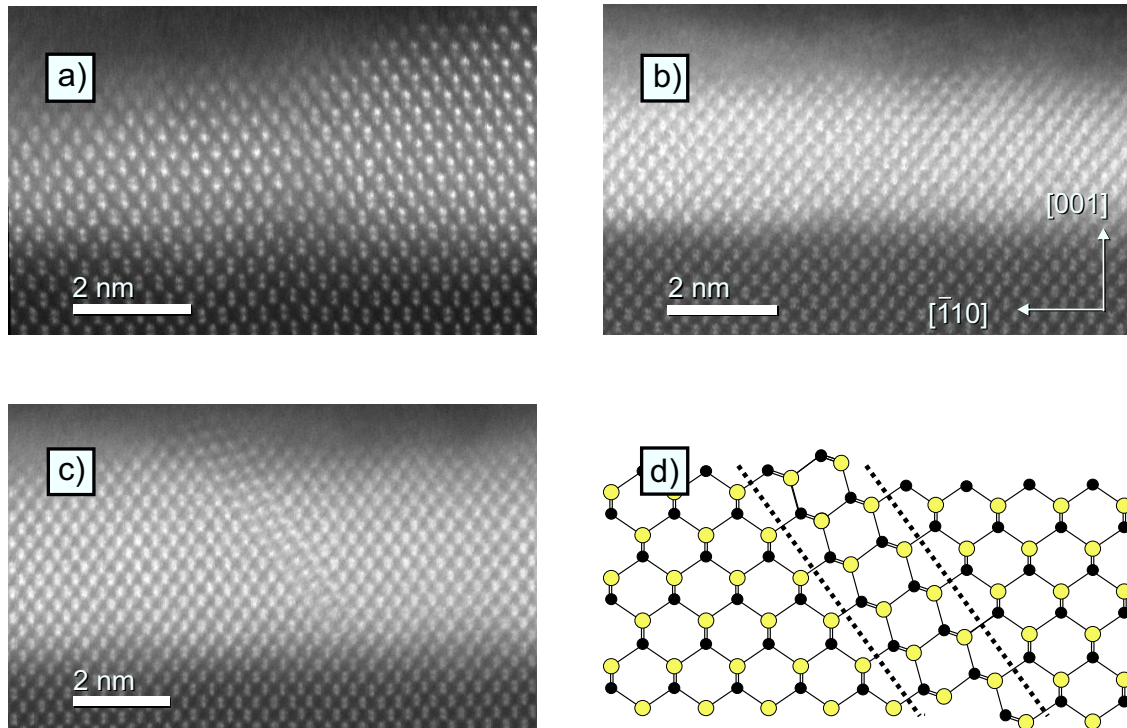


Abb. 4.7: STEM-Messungen der GaP/Si Heterostrukturen [26], die Abbildungen korrespondieren zu den SHG-Messungen, a) entspricht FME1.3ML (vgl. Abb. 4.1 c)), b) entspricht FME0.97ML Abb. 4.7b)) und c) ist das TEM-Bild der CGM-Probe (vgl. Abb. 4.1b)). Teil d) skizziert einen Zwilling.

linken Seite der Abbildung, links sind die Ga-Atome unten, rechts sind sie oben. In der Mitte der Abbildung lässt sich folglich ein solcher Tropfen erahnen, die Grenze zwischen GaP und Silizium ist vergleichsweise rau. Im Vergleich dazu ist die Grenze zwischen den beiden Materialien in Abb. 4.7 b) von schärferem Charakter und es ist kein Wechsel zwischen Haupt- und Antiphase zu erkennen. Die Wachstumsrate von 1ML GaP pro Zyklus erlaubt folglich nicht das Ausbilden der Gallium-Tropfen; dies hat im weitesten Sinne mit der Mobilität der *precursor* zu tun [108]. Ein anderes Bild erscheint in Abb. 4.7 c): Die CGM-Schicht ist mit einem Zwilling durchzogen, die Skizze in d) verdeutlicht diesen Kristalldefekt schematisch. Die Grenzen dieses planaren Kristalldefekts sind Stapelfehler, in Beyer et al. [20] wurden diese Stapelfehler systematisch mittels TEM untersucht. Es sind Defekte, die nicht annihilieren, sondern den ganzen Kristall durchziehen und immer entlang der $\{111\}$ -Ebenen verlaufen, wie in Abb. 4.8 a) dargestellt ist.

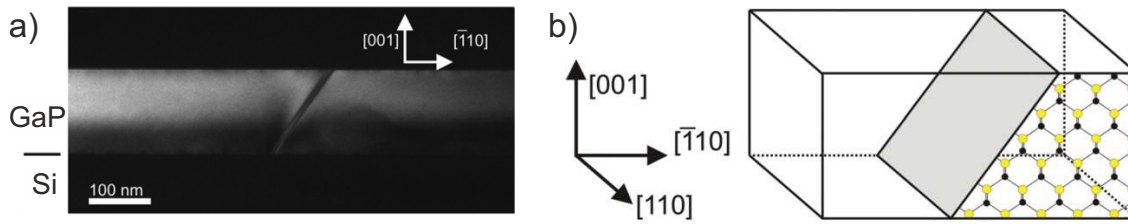


Abb. 4.8: a) Dunkelfeld Mikrograph einer GaP/Si-Schicht, der einen planaren Defekt darstellt, in b) ein Schema, welches die Ebene verdeutlicht, auf der der Defekt den gesamten Kristall durchläuft, Abbildungen aus der Ref. [20] entnommen.

4.1.4 Interpretation

Die Rotationsanisotropien und die ermittelten Anpassungsparameter sollen nun mit der strukturellen Information verknüpft werden. Alle Polarisationskombinationen und deren Abhängigkeit von den Wachstumsparametern werden separat diskutiert.

Die *pP*-Polarisationskombination weist die wohl größten Unterschiede zum GaP-Oxid- und Si/SiO₂-Signal auf. Betrachtet man Tab. 4.1, so kommen für den isotropen Beitrag *a* eine Vielzahl von Quellen in Frage. Diese Möglichkeiten sollen nun Schritt für Schritt diskutiert werden. Das SH-Signal einer Si-Oberfläche, sei es eine *single-domain* oder *multi-domain* Oberfläche, ist hauptsächlich durch die Oberflächendimere und deren Symmetrie geprägt. Im Ultrahochvakuum ist die Präparation der verschiedenen Si-Oberflächen möglich. Eine Vielzahl von Adsorptionsexperimenten zeigt, dass die Absättigung der Dimere zu einer starken Reduktion des SH-Signals führt [60]. Die GaP-Schicht hat folglich einen vergleichbaren Effekt, die freien Valenzelektronen (engl.: *dangling bonds*) sind vollkommen abgesättigt und können nicht zur zweiten Harmonischen beitragen. Auch ein Verstärken der Quadrupolbeiträge von Si und GaP ist unwahrscheinlich, im Falle von Si führt die GaP-Schicht zu einem Abschwächen des Signals und für das polare GaP sind die Festkörper Quadrupolterme genauso wie die magnetischen Dipolterme im Vergleich zu den Festkörper Dipolbeiträgen verschwindend gering; sie sind d/λ mal kleiner, wobei d die Größe eines Atoms ist und λ die Wellenlänge der Fundamentalen ist [109]. Lüpke und Mitarbeiter haben mittels SHG-Spektroskopieuntersuchungen diesen Beitrag einer makroskopischen C_{4v} -Symmetrie zugeordnet, die durch das Ausbilden von Einfachstufen zustande kommt. Damit würde jede Stufe Quelle einer Antiphasengrenze sein und somit zum Auslöschen der GaP-Festkörperbeiträge führen [110, 111]. Die Proben wurden mittels gepulster chemischer Strahlepitaxie (engl.: *pulsed chemical beam epitaxy*) hergestellt und es fand keine strukturelle Untersuchung mit Komplementärmethoden statt. Volz *et al.* [26] stellen jedoch im MOVPE-Wachstumsprozess eine D_A -Oberflächenrekonstruktion der Siliziumoberfläche ein. Diese Doppelstufen unterdrücken das Ausbilden von Antiphasen und in Abb. 4.7 b) ist zu erkennen, dass bei diesen optimalen Wachstumsbedin-

gungen eine Hauptphase den Kristall dominiert. Außerdem würde der gleiche Anteil Haupt- und Antiphase auch in der pS -Polarisationskombination zur Auslöschung des c_2 Terms führen, was nicht bestätigt wird. Zudem zeigt jede GaP/Si-Heteroschicht dieses starke isotrope Signal auf, unabhängig vom Wachstumsmodus. Es muss ein Effekt zugrunde liegen, der generell Einfluss auf die nichtlineare Antwort der Schicht hat und unabhängig von Antiphasen oder anderen Defekten ist.

An der Oberfläche eines Halbleiters kommt es aufgrund von Oberflächenzuständen zum sogenannten *Fermi level pinning*. Dabei wird die Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche durch Oberflächenzustände determiniert. Im dotierten Festkörper hingegen wird die Lage des Fermi-niveaus durch das Dotierelement vorgegeben. Unterscheiden sich die energetischen Lagen deutlich voneinander, so kommt es zu einer Verbiegung der Bänder an der Oberfläche, diesen Vorgang nennt man *band bending*. Bei einem n -dotierten Halbleiter liegt das Donatorniveau knapp unterhalb der Leitungsbandkante, die Bandverbiegung erfolgt dann wie in Abb. 4.9 skizziert.

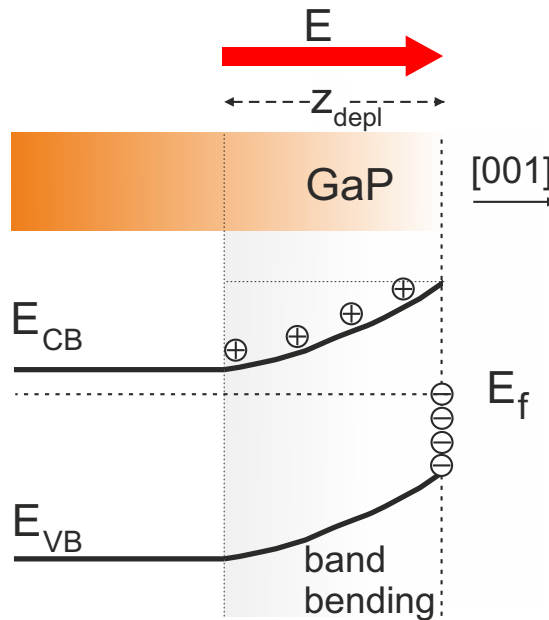


Abb. 4.9: Ausbilden der Verarmungszone im Bereich z_{depl} führt zu einem elektrischen Feld senkrecht zur GaP-Oberfläche.

Die negativen Ladungsträger akkumulieren räumlich an der Oberfläche. Ein intrinsisches Feld E_i wird ausgebildet, welches in die Richtung der Ladungsträgerakkumulation zeigt. Das Feld wird neben der Lage des Fermi-niveaus auch von der Dotierung N_D des Festkörpers bestimmt. Diese Größe bestimmt den Bereich, in dem sich die Bandanpassung abspielt, die sogenannte Verarmungszone z_{depl} . Da das *Fermi level pinning* bei der oxidierten Oberfläche schwierig zu bestimmen ist, wurde hier eine zentrale Lage zwischen Valenz und Leitungsband angenommen, für Silizium als Donator liegt der

Wert 0.09 eV in der Literatur vor [39]. Damit ergibt sich für das intrinsische Potential $V_i = (2.26/2 - 0.09) \text{ eV} = 1.04 \text{ eV}$. Mit dem Zusammenhang

$$E_i = -\sqrt{\frac{2N_D}{\epsilon_b \epsilon_0}}(eV_i - k_B T) \quad (4.2)$$

und $\epsilon_b = 11.1$ und $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ ergibt sich für das intrinsische Feld eine Feldstärke von $E_i = -1.6 \cdot 10^7 \text{ V/m}$. Dabei liegt eine Dotierung von $N_D = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ vor. Für die Breite der Verarmungszone gilt:

$$z_{\text{depl}} = \sqrt{\frac{V_i \epsilon_b \epsilon_0}{2e \cdot N_D}}. \quad (4.3)$$

Aufgrund der berechneten Feldstärke folgt für $z_{\text{depl}} = 123 \text{ nm}$. Die niedrige Dotierung führt zu einer ausgedehnten Raumladungszone. Damit diese Raumladungszone bei gleicher intrinsischer Feldstärke auf einer viel dünneren Schicht lokalisiert wäre, nämlich innerhalb von 3 nm, was der durchschnittlichen Schichtdicke GaP auf Silizium entspricht, müsste eine deutlich erhöhte Dichte an Dotieratomen vorliegen. Nach Gleichung 4.3 müsste eine Dichte von $N_D = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ vorliegen, was für den Festkörper vergleichsweise hohe Dotierdichten sind. Mit dieser hohen Dichte würde sich die Verarmungszone jedoch nur in der $\simeq 3\text{-}4.5 \text{ nm}$ dünnen Schicht ausbilden.

Der beschriebene Effekt kommt alleine durch die Dotierung und das *Fermi level pinning* an der Oberfläche zustande. An einer Heterogrenzfläche tritt jedoch der gleiche Effekt auf: die Bänder der beiden Halbleitermaterialien passen sich an der Grenzfläche an (engl.: *band alignment*). Insbesondere an der Grenzschicht können neue Verarmungszonen entstehen. Damit könnte es sowohl im GaP als auch im Si zum Ausbilden einer Verarmungszone und somit eines elektrischen Feldes mit einer Ausdehnung über die Grenzfläche hinweg kommen. Bei kleinen Schichtdicken würden dann die Oberflächenverarmung mit der Grenzflächenverarmung verschmelzen, die Bandverbiegung im GaP wäre näherungsweise linear. Die Anpassung der Bänder und das Verbiegen könnte beispielsweise für n-dotiertes Silizium, wie in Abb. 4.10 schematisch dargestellt, vorliegen. Zeigen die Felder in Si und GaP in die gleiche Richtung, so würde es zu einer Verstärkung des EFISH-Beitrags kommen.

Das *Fermi level pinning* an der Oberfläche sowie die intrinsische Dotierung der Schicht sind unbekannte Größen, sollten jedoch für alle Schichten übereinstimmen und auch beim GaP-Wafer in gleicher Weise auftreten. Die Messung der SH-Intensität als Funktion der Leistung (vgl. Abb. 4.3) hat verdeutlicht, dass der starke Beitrag zum SH-Signal nicht an der GaP-Oberfläche erzeugt wird, beim GaP-Wafer wurde kein isotroper Beitrag gemessen. Die isotropen Beiträge in den *p*-polarisierten SH-Komponenten könnten von einem elektrischen Feld entlang der *z*-Richtung verursacht werden. Die Quelle dieses Feldes ist eine Verarmungszone an der Grenzfläche, die sowohl die GaP- als auch die Si-Festkörpereigenschaften modifiziert. Arbeiten von Aksipetrov

rungsansatz für das isotrope Signal. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es neue Resonanzen gibt, die ebenfalls zum 2ω -Signal beitragen. Die spektroskopische Information ist demnach unbedingt erforderlich.

Der Parameter b_2 ist für alle Messungen in pP deutlich erkennbar, das GaP-Festkörpersignal existiert, ist jedoch bis zu Faktor 30 kleiner als der isotrope Beitrag. Der Parameter b_2 zeigt den dominantesten Unterschied innerhalb der Wachstumsmodi auf. Die CGM-Probe weist eine stark erhöhte Anisotropie zwischen der $[\bar{1}10]$ - und $[110]$ -Richtung auf, diese kann auf die ausgebildeten Zwillinge zurückgeführt werden. Schwingen Feldkomponenten senkrecht zu den Zwillingen ist ein Einfluss erkennbar, während parallel dazu schwingende E-Feldkomponenten der Fundamentalen diesen verkippten Kristallbereich nicht abfragen. Ebenfalls sind die s -polarisierten SH-Komponenten unbeeinflusst von der Anwesenheit der Zwillinge.

Ein Vergleich der Einträge in Tab.4.1 für die sS -Polarisationskombination verdeutlicht, dass nur GaP- und Si-Festkörperbeiträge höherer Ordnung als Quellen für dieses SH-Signal in Frage kommen. Auch hier gilt die Überlegung, dass dieses Signal generell weder beim Si- noch bei GaP-Wafer gemessen wurde. Der Ursprung dieses Beitrags kann nur die Grenzfläche oder eine Modifikation der Schicht sein. Die mittels TEM gefundenen Ga-Tropfen sind Quellen für Antiphasengrenzen, die senkrecht ohne ein Abknicken vollständig die Schicht durchlaufen können [108]. Die Grundfläche dieser Antiphasen haben eine rechteckige Form, die Seitenkanten verlaufen senkrecht zu den $[\bar{1}10]$ - und $[110]$ -Richtungen entlang der $[001]$ -Richtung. Eine erhöhte Anzahl von Antiphasen modifiziert also das Signal innerhalb der Ebene, eine gleichermaßen starke Anisotropie in den beiden Richtungen der Antiphasen kann erkennbar werden. Das sS -Signal der FME1.3ML-Probe weist den größten Wert für a auf. Korreliert man das Signal mit der Anzahl der Antiphasen, so liegt bei dieser Probe der größte Anteil an APBs, und somit eine hohe Dichte an Ga-Tropfen, vor. Zudem ist eine schwach ausgeprägte Vierzähligkeit in den oben genannte Richtungen erkennbar, was auf eine makroskopische Symmetrie der APDs schließen lässt. Diese Beobachtung deckt sich mit den TEM-Messungen und dem Trend, welcher im SH-Signal als Funktion der Ga-Konzentration erkennbar ist. Je kleiner der Ga-Druck, desto kleiner des isotrope Beitrag a und damit die Anzahl an APBs.

Das Signal, welches in der pS -Polarisationskombination gemessen wird, kann mittel c_2 , b_4 und einem isotropen Beitrag beschrieben werden. Der isotrope Anteil wird auch hier auf die Antiphasen zurückgeführt, entsprechend der Argumentation für das sS -Signal. Die Symmetrieüberlegungen aus Tab. 4.1 würden eine Interaktion von GaP-Festkörpersignal mit GaP-Quadrupoltermen suggerieren. Ein Quadrupolterm kann ausgeschlossen werden, da dieser nicht beim GaP-Wafer gemessen wurde und ein erhöhter Beitrag in einer dünnen Schicht GaP unwahrscheinlich ist. Die bestehende Anisotropie zwischen $[100]$ - und $[010]$ -Richtung kann nur schwer erklärt werden, ein Erklärungsansatz sei hier kurz geschildert: Beyer und Mitarbeiter haben bei der genauen Untersuchung der selbstannihilierenden Antiphasen eine pyramidenförmige Struk-

tur entdeckt. Es wurden dabei Phasengrenzen gefunden, welche auf $\{112\}$ -Ebenen verlaufen und ladungsneutral sind, sowie solche die auf $\{111\}$ -Ebenen abknicken und geladen sind. Sollten Antiphasengrenzen in der Form von asymmetrischen Pyramiden entstehen, das heißt eine Seitenfläche verläuft auf $\{112\}$ -Ebenen, die andere auf $\{111\}$ -Ebenen, so würde dies zu einer makroskopischen Anisotropie führen, wenn es für die jeweiligen abknickenden Seitenflächen eine Vorzugsrichtung gäbe. Ebenso stellt die Grundfläche dieser Pyramiden eine mögliche Quelle für eine Anisotropie dar (vgl. Abb. 4.11), auch hier hätte eine asymmetrische Grundform also ein Mischung aus rechtem und linkem Dreieck mit einer Vorzugsrichtung eine Anisotropie zwischen der $[100]$ - und $[010]$ -Richtung zur Folge. Eine Vorzugsrichtung wurde jedoch weder in TEM- noch in AFM-Messunge beobachtet und gilt deshalb als unwahrscheinlich.

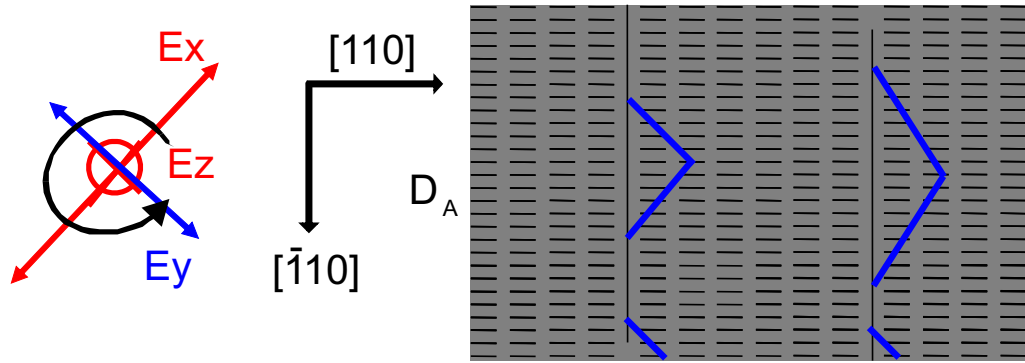


Abb. 4.11: Rechts: eingestrahltes elektromagnetisches Feld in seinen Komponenten. Unter 45° eingestrahltes p -polarisiertes Licht hat Feldkomponenten in E_x und in E_y (rote Pfeile), der detektierte s -polarisierte Anteil der zweiten Harmonischen hat nur Feldkomponenten E_y (blau), die Drehung der Probe ist durch den Pfeil angedeutet. Links: Aufsicht auf eine Siliziumprobe wie sie im Reaktor nach der Präparation aussieht, die Dimere sind alle parallel ausgerichtet und Doppelstufen haben sich ausgebildet, man spricht von D_A -Stufen. In blau sind schematisch mögliche Grundflächen des pyramidenförmigen APBs eingezeichnet.

Eine weitere Ursache für dieses Signal könnte eine Verzerrung (engl.: *strain*) innerhalb der GaP-Schicht, also in x - oder y -Richtung, sein. Galliumphosphid wächst jedoch isomorph auf der Si-Pufferschicht, es kommt lediglich zu einer tetragonalen Verspannung, die wiederum nur auf die z -Richtung des Kristalls Auswirkungen hat. Damit hätte eine Verzerrung nur Einfluss auf die p -polarisierten SH-Komponenten. Die genaue Ursache für diese Anisotropie kann hier leider nicht endgültig determiniert werden.

4.2 Abhängigkeit der SH-Antwort von der Probendicke

Mittels MOVPE können die Wachstumsparameter reproduzierbar eingestellt werden, und durch Variation der Wachstumszeit bei konstanter Wachstumsrate kann die Schichtdicke verändert werden. Gegenstand dieses Abschnitts ist die Untersuchung der nichtlinearen Antwort der GaP/Si(001)-Grenzfläche als Funktion der Schichtdicke. Dazu wurden von Volz und Mitarbeitern Proben unterschiedlicher Dicke und mit der gleichen Präparationsart bereitgestellt [26]. Mittels MOVPE wurde die Schichtdicke nach der Nukleationsschicht gezielt verändert. Es sei hier festgehalten, dass die Nukleationsschicht im FME-Modus gewachsen wurde, dabei wurde jedoch - anders als im vorangegangenen Kapitel 4.1 - nach dem Anfertigen der Si-Pufferschicht mit einem TBP-Puls (*P-precursor*) gestartet. Näherer Details zur Herstellung der Proben sind in Ohlmann *et al.* nachzulesen [23]. Nach dem Aufbringen der Nukleationsschicht wurde die weitere Schicht im CGM-Modus gewachsen, die Dicke der Proben konnte zwischen 16 nm und 65 nm variiert, und mittels XRD experimentell bestimmt werden. Die Probennummer, auf die im Weiteren Bezug genommen wird, sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Samplenummer	Thickness from XRD (nm)
17155	16
17156	35
17158	45
16009	65

Tab. 4.2: Proben mit unterschiedlicher Dicke. Die Nukleationsschicht wurde unverändert, jeweils im gleichen FME-Modus mittels MOVPE aufgebracht, die Schichtdicke der aufgewachsenen Übersicht wurde zwischen 16 nm und 65 nm variiert.

4.2.1 Anregeintensität

Um das Verhalten der nichtlinearen Antwort der unterschiedlich dicken Schichten GaP auf Si(001) näher zu untersuchen, wurde zunächst das SH-Signal als Funktion der Leistung für zwei experimentelle Geometrien untersucht; die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 4.12 a) und b) dargestellt. Dabei wurde das gleiche Vorgehen wie im vorangegangenen Abschnitt gewählt: das SH-Signal wurde sowohl in der 0°-Stellung als auch in der 45°-Stellung in der *pP*-Polarisationskombination vermessen. Die beiden azimuthalen Stellungen sind in Abb. 4.12 c) skizziert.

Für die im Kapitel 4.1 vermessenen dünnen Proben wurde in allen azimuthalen Orientierungen der Probe ein SH-Signal gemessen, welches die gleiche quadratische

Abhängigkeit von der Leistung aufweist. Die 16-65 nm dicken Proben weisen ebenfalls in allen Orientierungen ein SH-Signal auf, welches quadratisch mit der induzierten Leistung ansteigt. Jedoch unterscheiden sich die Intensitäten der zweiten Harmonischen sowohl für die beiden Stellungen der Probe als auch für die unterschiedlichen Schichtdicken. Teil a) der Abb. 4.12 zeigt die Resultate für die 0°-Stellung. Eine explizite Unterscheidung zwischen der [110]- und $[\bar{1}10]$ -Richtung ist nicht möglich und auch nur bedingt nötig. Das SH-Signal von nahezu allen Proben ist größer als das des GaP-Wafers. Ein kleiner Fehler kann durch eine nicht optimale Einstellung des Azimuts verursacht werden. Das SH-Signal weist bei einer Fehleinstellung von maximal $\pm 5^\circ$ nur $\pm 5\%$ Intensitätsschwankung auf, damit liegt der Fehler innerhalb der Zeichengenauigkeit.

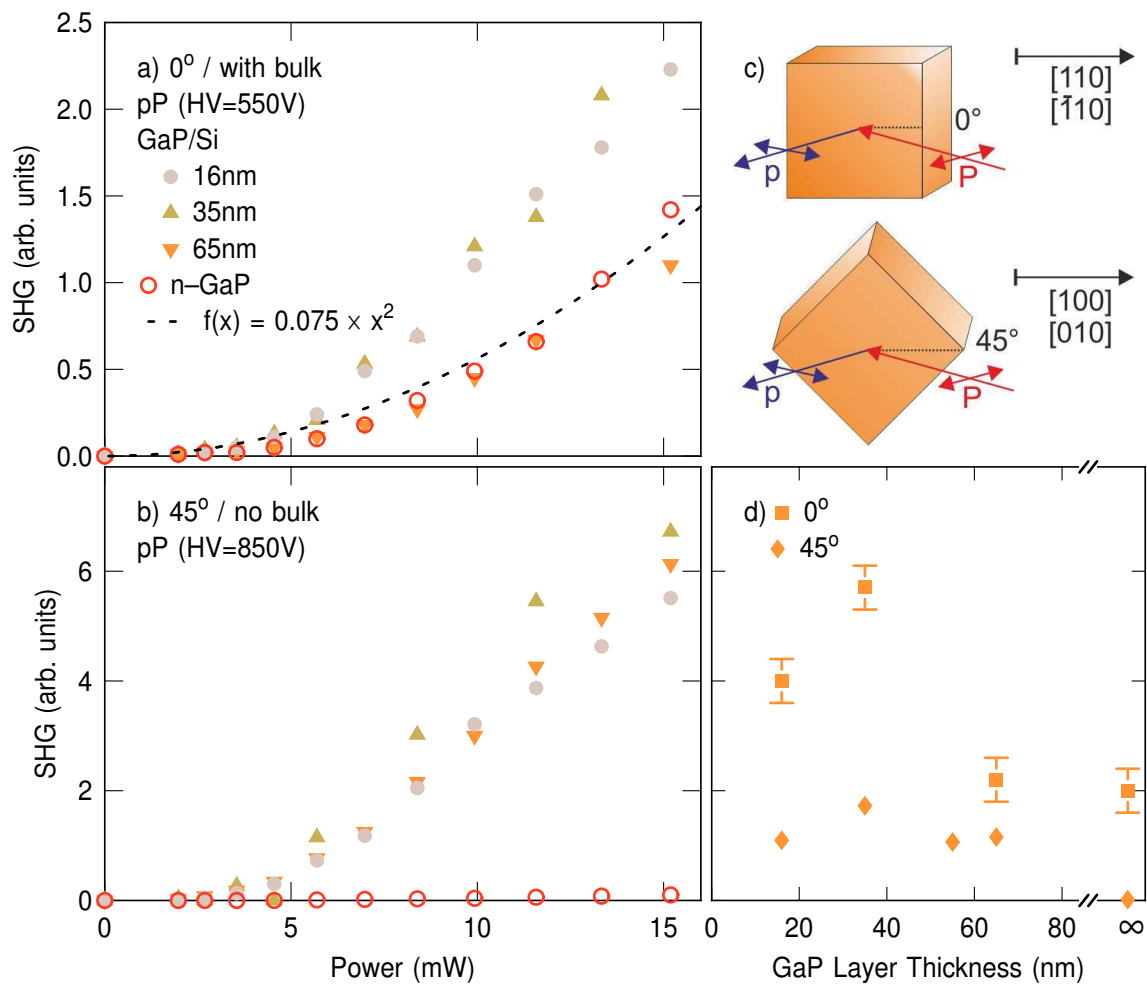


Abb. 4.12: SHG in willkürlichen Einheiten als Funktion der eingestrahltten Leistung in mW in a) für die 0°-Stellung und in b) für die 45°-Stellung. Die experimentellen Messgeometrien sind in c) skizziert, wobei eine genaue Unterscheidung der Kristallorientierung nicht möglich ist. Abschnitt d) zeigt das SH-Signal in den verschiedenen Stellungen für eine ausgewählte Leistung als Funktion der Dicke.

Im Teil b) der Abb. 4.12 sind die Leistungsabhängigkeiten der gleichen Proben für die 45°-Stellung dargestellt; es wird entlang der [100]- oder [010]-Richtung gemessen. Die SH-Signale aller Heteroschichten weisen eine Abhängigkeit von der Leistung auf. Die unterschiedlichen Schichtdicken unterscheiden sich hingegen kaum voneinander, der Verlauf bei dieser Probenorientierung ist nahezu identisch. Im Gegensatz dazu emittiert der GaP-Wafer kein SH-Signal in dieser Probenorientierung. Dieses Ergebnis unterstützt die in Kapitel 4.1 gefundenen Resultate: Das Signal, welches in der 45°-Stellung gemessen wird, ist weder ein Festkörperbeitrag noch ein Oberflächenbeitrag. Die Quelle des gemessenen SH-Signals ist die Grenzfläche. Auch hier gilt der Ansatz, dass es aufgrund der Bandverbiegung zu einer Verstärkung des SH-Beitrags durch den EFISH-Effekt kommt. Innerhalb der verwendeten Schichtdicken ist für diese Probenorientierung nur eine schwache Schwankung mit der Schichtdicke erkennbar. Da sich die Präparation der 16-65 nm dicken Schicht von der der dünnen Schichten im Bereich der Grenzfläche unterscheidet, werden die Werte der dünnen Proben separat behandelt und hier nicht als Erweiterung aufgeführt. Dennoch, da das Feld mit der Bandverbiegung und damit der Anteil zum Gesamtsignal mit der Schichtdicke skaliert, sollte im Bereich von 4 nm bis 16 nm ein Übergangsbereich messbar sein. Teil d) der Abb. 4.12 zeigt bei einer ausgewählten Leistung die Abhängigkeit des pP -Signals von der Schichtdicke für die beiden Probenorientierungen, dabei wird mit ∞ der GaP-Wafer abgekürzt. Bei der 0°-Stellung ist eine deutliche Variation der SH-Intensität innerhalb der verschiedenen Schichtdicken zu erkennen. Zwischen der Signalthöhe der 65 nm dicken Schicht und der des GaP-Wafers ist kein deutlicher Unterschied erkennbar. Anders hingegen verhält sich das Signal bei der 45°-Stellung, während die Variation innerhalb der verschiedenen Schichtdicken nicht sehr ausgeprägt ist, ist für den GaP-Wafer kein Signal messbar. Da jedoch keine Unterscheidung zwischen der [110]- und $[\bar{1}10]$ -Richtung, sowie der [100]- oder [010]-Richtung möglich ist, sind diese Messwerte nur erste Orientierungspunkte für das EFISH-Signal und die GaP-Festkörperbeiträge. Wie im folgenden Abschnitt deutlich wird, unterscheidet sich nämlich die x von der y -Richtung.

4.2.2 Rotationsanisotropie

Um ein umfassendes Bild zu erhalten, muss das vollständige azimutale Verhalten untersucht werden. Die Rotationsanisotropie der zweiten Harmonischen wurde für die pP - und pS -Polarisationskombination untersucht. Auf eine Aufnahme der sP sowie sS -Polarisation wurde verzichtet, da erstere im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie pP aufweist und letztere in allen Komponenten null sein sollte. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, macht der Beitrag in sS eine Aussage über die Antiphasen, die Form der Antiphasen ist für die vorliegenden Proben sehr komplex. In diesem Abschnitt liegt der Fokus deshalb zunächst auf dem GaP-Festkörpersignal und dem möglichen EFISH-Beitrag.

In Abb. 4.13 ist die azimutale Abhängigkeit des SH-Signals für die verschiedenen Schichtdicken dargestellt; im linken Teil der Abbildung für die pP - im rechten Teil für pS -Polarisationskombination. Die Messungen wurden mit gleicher Leistung aufgenommen und sind unskaliert, folglich können die absoluten Signalthöhen verglichen werden. Wie beim GaP-Wafer, weist auch hier die pS -Polarisationskombination ein leicht größeres Signal gegenüber der pP -Kombination auf. Betrachtet man alleine die Gesamtintensität, so wird deutlich, dass diese keinem einfachen linearen Zusammenhang mit der GaP-Schichtdicke folgt. Das SH-Signal ist für die 35 nm dicke Schicht am größten und wird mit größer werdender Schichtdicke kleiner. Das Gesamtsignal der 16 nm dicken Schicht liegt zwischen der 35 nm und der 65 nm dicken Schicht. In beiden Polarisationskombinationen sieht man den ausgeprägten vierzähligen Charakter des Signals, welcher von der Symmetrie des GaP-Festkörpers herrührt. Es ist zusätzlich ein isotroper Beitrag zu erkennen, der zu der Zweizähligkeit des Signals führt.

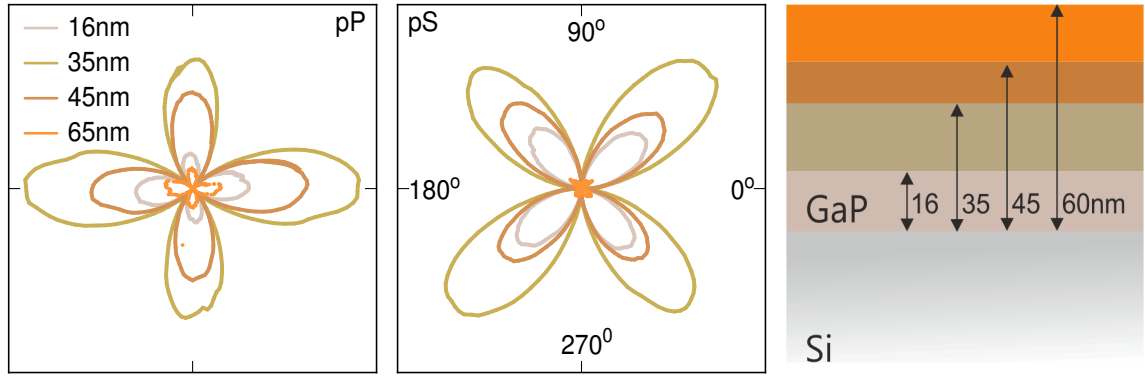


Abb. 4.13: SHG in willkürlichen Einheiten als Funktion des Azimuts für verschiedene Probendicken in Polardarstellung, die Winkel entsprechen den Angaben im rechten Graphen, 0° ist parallel zur $[\bar{1}10]$ - oder $[110]$ -Richtung. Links sind die Ergebnisse der pP -Polarisation dargestellt und rechts die pS -Messungen, die Signalthöhen sind untereinander absolut vergleichbar.

Ausgehend von der Überlegungen des vorangegangenen Abschnitts, sowie Tab. 4.1, ist das Signal in pP proportional zu

$$I_{pP}^{(2\omega)} \propto |a + b_2 \sin(2\Psi)|^2 = a^2 + 2ab_2 \cdot \sin(2\Psi) + b_2^2 \cdot \sin(2\Psi)^2. \quad (4.4)$$

Das Signal kann im Falle von pP (pS) durch diesen einfachen Zusammenhang mit a und b_2 (c_2) beschrieben werden. Mischterme, welche beim Quadrieren der Polarisationsbeiträge entstehen, führen zu einer merklich erkennbaren Zweizähligkeit des Signals.

In Abb. 4.14 ist die berechnete Rotationsanisotropie unter der Wechselwirkung von a und b_2 dargestellt. Dabei wurde a konstant gelassen und lediglich der Einfluss

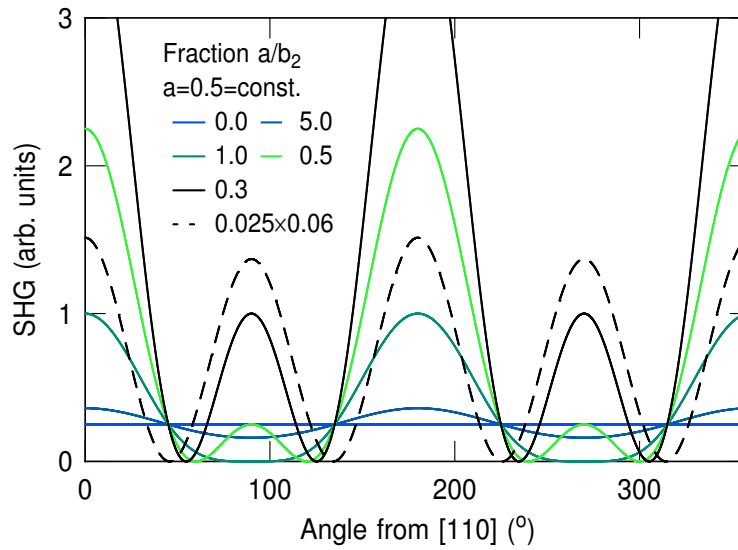


Abb. 4.14: Berechnetes SH-Signal als Funktion des Azimuts in gewöhnlicher Darstellung unter Variation des Verhältnisses zwischen a und b_2 bei konstantem a .

von einem variablen b_2 -Term untersucht. Man sieht den Übergang vom isotropen Signal (blaue Kurve) über ein rein zweizähliges bis hin zu einer Kombination aus vier- und zweizähligem Signal (grüne und schwarze Kurven). Der Einfluss von a ist sogar noch erkennbar, wenn der b_2 -Beitrag a um das 40-fache überschreitet. Außerdem wird deutlich, dass sich das Minimum der Kurve von 90° nach 45° , also von einer Orientierung parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Kristalls in einer Orientierung parallel zur $[100]$ -Richtung, bewegt. Damit führen bereits kleinste Werte von a zu einer Verschiebung des Minimums der Kurve.

Um die zum SH-Signal beitragenden Terme zu quantifizieren, wurde die Gleichung 4.4 zur Anpassung der Daten verwendet. Die Daten der pP -Messung sowie die ermittelten Anpassungskurven sind in Abb. 4.15 dargestellt, im unteren Bereich des Graphen sind die Abweichungen aufgetragen. Die Anpassung zeigt nur wenige statistische Abweichungen, damit ist die Anzahl der freien Parameter ausreichend. Die ermittelten Anpassungsparameter für pP sind im linken Teil von Abb. 4.16 als Funktion der Dicke aufgetragen, rechts findet man die Parameter der pS -Messungen. In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass der isotrope Beitrag a um mehr als Faktor 10 kleiner ist als der vierzählige Beitrag b_2 bzw. c_2 . Zudem variiert a nur minimal mit der Dicke: im Falle von pP ist eine monotone Abnahme von a sichtbar, für pS sind die Werte von a extrem klein und schwanken innerhalb des Fehlers. Der Anpassungsparameter b_2 respektive c_2 zeigt in beiden Fällen eine starke Abhängigkeit von der Dicke, kein linearer Zusammenhang ist erkennbar, sondern eine vergleichsweise komplexe Variation. Während sich b_2 und c_2 sowohl in der Signalthöhe als auch im Verlauf gleichen, ist der Parameter a in der pS -Polarisationskombination nur halb so

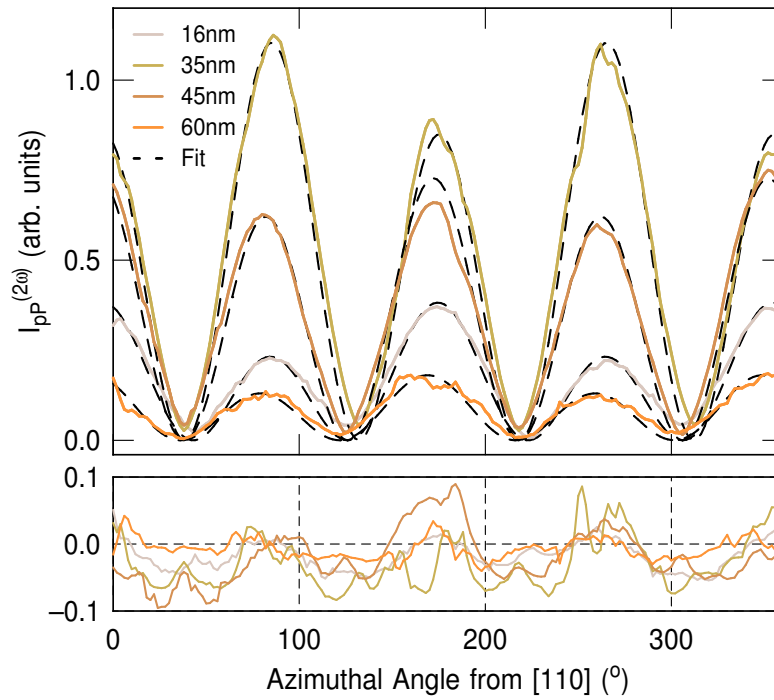


Abb. 4.15: Intensität der zweiten Harmonischen als Funktion des Azimuts für verschiedene Schichtdicken GaP auf Si, in gewöhnlicher Darstellung. Die gestrichelten Kurven zeigen die beste Anpassung der Messdaten. Der untere Teil der Abbildung stellt die Abweichung der Anpassung von den Messdaten dar.

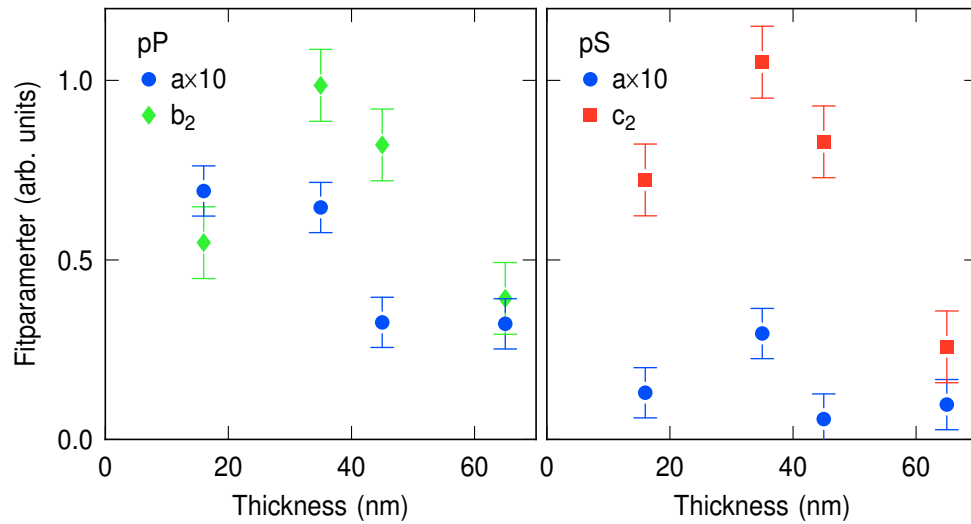


Abb. 4.16: Anpassungsparameter als Funktion der Schichtdicke für pP -Polarisationskombination (links) und pS -Polarisationskombination (rechts). Der isotrope Anteil ist durch die blauen Kreise dargestellt, die viereckigen Symbole stellen die anisotropen 4-zähligen Komponenten (b_2 und c_2) dar.

groß wie in pP . Dies ist auch direkt in den Polargraphen anschaulich erkennbar, die Abweichung von der kleeblattartigen Struktur ist bei pP generell größer.

Die Koeffizienten b_2 und c_2 sind unmissverständlich dem GaP-Festkörper zuzuordnen. Es besteht kein linearer Zusammenhang zwischen dem GaP-Festkörpersignal und der Schichtdicke. Dieses Verhalten der absoluten Signalstärke als Funktion der Dicke kann im Wesentlichen zwei Ursachen haben: eine Veränderung des Hauptphase- zu Antiphase-Verhältnisses oder ein Interferenzeffekt aufgrund von Mehrfachreflexionen in der Schicht oder aufgrund der Phasendifferenz der 2ω -Wellen. Diese beide Möglichkeiten werden nun näher diskutiert.

4.2.3 Hauptphase/Antiphase-Verhältnis

In Beyer *et al.* wurde mittels TEM ein dreidimensionales Modell einer Antiphase ermittelt [20, 36]. Dabei handelt es sich um eine pyramidenförmige Antiphase, wie sie in Abb. 4.17 a) dargestellt ist, diese Abbildung wurde aus der angegebenen Referenz übernommen. Die Grundfläche liegt auf der $\{001\}$ -Ebene und wird im einfachen Fall von einem gleichseitigen Dreieck aufgespannt, die Rückseite der Pyramide verläuft auf der $\{110\}$ -Ebene. Die Pyramiden treten sehr lokal an der Grenzfläche auf, es kann bereits nach weniger als 3 nm zu einer Annihilation der Antiphase kommen (vgl. Abb. 4.17 b), oben). Es gibt allerdings auch Strukturen, die sich durch die ganze Schicht ziehen. Im unteren Teil von Abb. 4.17 b), dem Dunkelfeldbild, ist eine Differenzierung zwischen Haupt- und Antiphase sehr gut möglich. Pyramidenförmige Antiphasen, dunkle Bereiche im TEM-Bild, mit bis zu ≈ 65 nm Höhe sind erkennbar, dies entspricht in diesem Fall der Schichtdicke des Galliumphosphids. Makroskopische Antiphasen können Quellen neuer Symmetrien sein, die einen Einfluss auf die Ani-

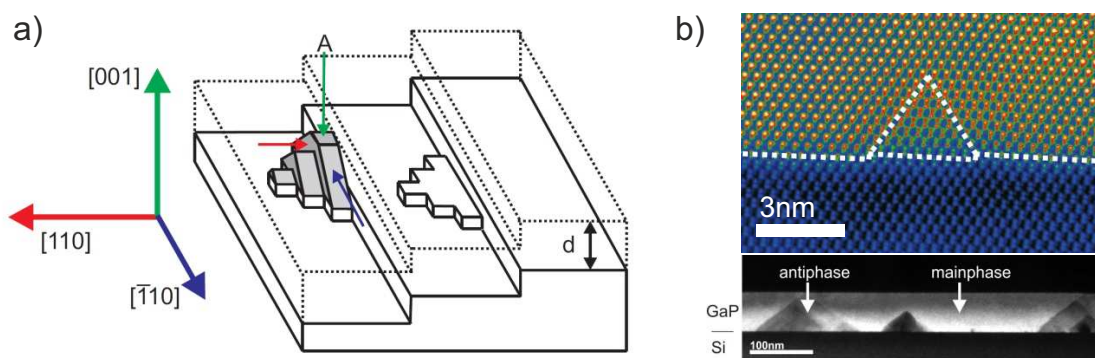


Abb. 4.17: a) Struktur der Antiphasen laut Beyer *et al.* [20, 36]. Antiphasen bilden Pyramiden mit einem gleichschenkligen Dreieck als Grundfläche. b) HAADF-Bild einer Antiphase, die sehr lokal an der Grenzfläche ist. Der untere Teil zeigt eine Dunkelfeldaufnahme, die Antiphase annihiliert erst nach 60 nm [20, 26].

sotropie des SH-Signals haben, wie im letzten Teil des vorangegangenen Abschnitts erläutert wurde. Allerdings soll hier zunächst ein weiterer Effekt berücksichtigt werden: An einer Antiphasengrenze (engl. *anti-phase boundary*, APB) kommt es zu einer Inversion der Kristallstruktur, das heißt die Basisatome des Zinkblendekristalls tauschen die Plätze; es ist nicht mehr ein Ga-Atom im Zentrum des Koordinatensystems, sondern ein P-Atom. Diese Inversion führt dazu, dass auch die Suszeptibilität zweiter Ordnung, der $\chi^{(2)}$ -Tensor, invertiert wird:

$$\chi^{(2)}(\vec{x}) = -\chi^{(2)}(-\vec{x}).$$

Diese Inversion ist gleich zu setzen mit einem Phasensprung der zweiten Harmonischen um π an der APB. Der Phasensprung führt dazu, dass die Signale der Hauptphase und der Antiphasen destruktiv interferieren können und bei gleichen Teilen Haupt- wie Antiphasen kein Signal mehr messbar ist [112]. Für das System GaAs/Si(001) wurde dies zuletzt sehr eindrucksvoll mittels SHG-Mikroskopie gezeigt [113]. Bei einem Haupt- zu Antiphasenverhältnis (engl. *main-phase/anti-phase*, MP/AP) von 1, würde es damit zu keiner Emission der zweiten Harmonischen kommen. Überwiegt jedoch eine Kristall-Phase, so ist das vierzählige Signal erkennbar. Da die Intensität der zweiten Harmonischen und nicht die Phase gemessen wird, kann keine absolute Aussage über die Polarität des Kristalls getroffen werden.

Bei einem einfachen Modell, bei dem die APBs senkrecht verlaufen, hätte eine Schichtdickenvariation keinen Einfluss auf das SH-Signal, weil sich das MP/AP-Verhältnis nie ändert. Im vorliegenden Fall annihilieren die Antiphasen und es kommt zu einer Veränderung des MP/AP-Verhältnisses. Es soll nun diskutiert und analysiert werden, wie sich bei unterschiedlichen Anfangsbedingungen das Verhältnis ändert. Dazu wird eine einfache geometrische Überlegung angestellt: Das Volumen der Pyramide, wie sie in Abb. 4.17 a) dargestellt ist, beträgt $V_{\text{Pyramide}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \cdot a^2 \cdot h$, mit a als Seitenlänge der Grundfläche und h als Höhe der Pyramide, dies ist das Volumen der Antiphasen. Im rechten Teil der Abb. 4.18 ist die Form der Antiphasen ein weiteres Mal skizziert, eine entlang der Flächendiagonalen der quadratischen Grundfläche halbierte Pyramide (siehe orange Linien). Die Rückseite der Antiphasen wird durch das orangene Dreieck aufgespannt und verläuft, wie in Abb. 4.17 gezeigt, auf einer $\{110\}$ -Ebene. Das Restvolumen des umgebenden Würfels ist die Hauptphase (halbiertes Volumen); die Erweiterung zum Würfel verändert das MP/AP-Verhältnis nicht. Wird nun sukzessive die Höhe des Würfels und der Pyramide verkleinert, also die Schichtdicke d reduziert, so wird sowohl die Hauptphase als auch die Antiphasen verringert, und dies mit unterschiedlichen funktionalen Zusammenhängen. Man kann im Wesentlichen zwischen drei Fällen unterscheiden: Im ersten Fall, wie in Abb. 4.18 dargestellt, ist die Ausgangssituation wie folgt: die Höhe der Pyramide entspricht der Ausgangsschichtdicke, d.h. $d_{\text{begin}} = h$. Das Volumen der Pyramide reduziert sich in

diesem Fall als Funktion der Schichtdicke d mit

$$V_{\text{AP}}(d) = \frac{1}{3} \cdot a^2 \cdot \left(h - \frac{(h-d)^3}{h^2} \right). \quad (4.5)$$

Der umgebende Rest, die Hauptphase, ergibt sich zu

$$V_{\text{MP}}(d) = a^2 h - \frac{1}{3} h a^2 - (h-d)a^2 - \frac{1}{3} \frac{(h-d)^3}{h^2} a^2. \quad (4.6)$$

Das Verhältnis der beiden Phasen für diesen Fall ist im linken Teil der Abb. 4.18 in dunkelblau dargestellt. Für die beiden anderen Fälle, nämlich wenn $h \ll d_{\text{begin}}$ und $h \gg d_{\text{begin}}$ ergeben sich andere Anfangsbedingungen. Bei ersterem wird zuvor ausschließlich der Anteil der Hauptphase reduziert, damit verringert sich das Verhältnis linear. Sobald $h = d$ ist, wird auch der Anteil an Antiphase weniger, das Verhältnis ändert sich nichtlinear. Im letzten Fall ist unter Umständen bereits mehr Antiphase als Hauptphase vorhanden, im Abb. 4.18 wird beim Verhältnis MP/AP ≈ 1 gestartet.

Konkret wurde hier im zweiten Fall $h = \frac{2}{3}d_{\text{begin}}$ gewählt und im Fall drei liegt die Höhe der Pyramide bei $h = 1.5d_{\text{begin}}$, damit liegt das Verhältnis von Anfang an bei Werten kleiner 1, was einem Überschuss an Antiphase entspricht. Die fett gestrichelte Linie signalisiert den Wechsel von einem Überschuss an Hauptphase zu einem Überschuss an Antiphase. Es wird deutlich, dass je nach Größe der Antiphase dieser Durchgang früher oder später geschieht. Nach Erreichen einer Dicke, die der

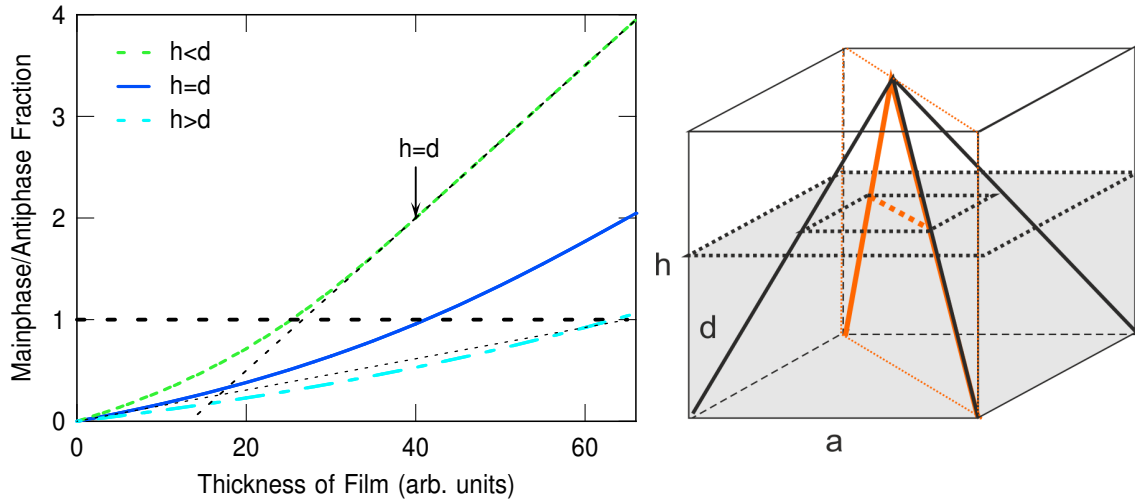


Abb. 4.18: Verhältnis der Phase zur Antiphase als Funktion der Schichtdicke für verschiedene Anfangsbedingungen in einem einfachen Modell mit einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche. Im Fall 1 ist die Höhe h gleich der Anfangsschichtdicke d_{begin} ($h = d_{\text{begin}}$) im Fall $h < d_{\text{begin}}$ ist die Höhe der Pyramide lediglich $\frac{2}{3}$ der Anfangsschichtdicke und im letzten Fall ($h > d_{\text{begin}}$) ist die Pyramidenhöhe 1.5-mal höher als die Schichtdicke.

APD-Pyramidenhöhe entspricht, wird ausnahmslos Hauptphase reduziert. Wie oben beschrieben, wird an einer Antiphasengrenze der Kristall invertiert, was zu einer um π phasenverschobenen Emission der zweiten Harmonischen aus den unterschiedlichen Arealen, das heißt P-polare und Ga-polare Areale, führt. Damit ist bei einer gleichen Menge an Haupt- und Antiphase ($MP/AP = 1$), unter Annahme einer isotropen Emission aus dem Festkörper, kein SH-Signal mehr messbar, die azimuthale Vierzähligkeit des Signals erlischt. Demnach ändert das Verhältnis von Haupt- zu Antiphase auch die Signalstärke der nichtlineare Antwort des Festkörperbeitrags, der in Abb. 4.16 durch den Anpassungsparameter b_2 und c_2 dargestellte Anteil des Signals.

Betrachtet man den Verlauf der beiden Komponenten, so stellt man fest, dass beide bei 35 nm ein Maximum einnehmen und von dort an kleiner werden. Dies könnte mit einer Veränderung des Hauptphase zu Antiphase Verhältnis einher gehen. Allerdings würde dies bedeuten, dass mit größer werdender Schichtdicke das Verhältnis von Haupt- zu Antiphase gegen 1 geht. Diese Hypothese widerspricht jedoch dem Argument der Annihilation der Antiphasen, bei der es immer zu einem Abknicken und nicht zu einem Öffnen der Antiphasen kommt. Eine monotone Zunahme der Hauptphase sollte mit diesen einfachen Annahmen zu einer monotonen Zunahme des SH-Festkörpersignals führen. Von kleinen Schichtdicken bis zu größeren wie beispielsweise 35 nm steigt der b_2 - und c_2 -Anpassungsparameter an, der Anteil an Hauptphase nimmt folglich zu, diese Beobachtung ist mit den Resultaten von Beyer *et al.* verträglich [36]. Demgegenüber kann das Verkleinern dieses Parameters hin zu größeren Schichtdicken ab 35 nm nicht mit dem Anteil von Haupt- zu Antiphase erklärt werden.

Die Analyse der Oberflächenstruktur der GaP-Schicht nach dem epitaktischen Wachstum, mittels der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM), lässt eine grobe Abschätzung des Oberflächenverhältnisses zu. Einen groben Schluss auf das Verhältnis von Haupt- zu Antiphase kann man ziehen, da die unterschiedlichen Phasen jeweils verschieden atomare Terminierungen aufweisen. Die Messungen wurden von Beyer und Mitarbeiter durchgeführt [26]. In Abb. 4.19 sind die Ergebnisse dargestellt, Teil b)-d) zeigt die AFM Bilder der Oberfläche. Die dunkelbraunen Anteile werden dabei der Antiphase zugeordnet, hellbraun entspricht der Hauptphase. Eine Analyse des Oberflächenanteils ergibt die in Teil a) dargestellten Punkte; maximal ein Viertel der Fläche ist als Antiphase terminiert. Folglich wird zu keinem Zeitpunkt ein MP/AP-Verhältnis von 1 erreicht, die Hauptphase ist bei jeder Schichtdicke dominant vertreten. Da die Antiphasen abknicken, nimmt der Anteil an Hauptphase monoton zu, damit kann eine Verringerung des SH-Signals nicht mit einer Veränderung des MP/AP-Verhältnisses erklärt werden. Der Einfluss des MP/AP-Verhältnisses sollte jedoch in der allgemeinen Betrachtung berücksichtigt werden, denn eine Quantifizierung der Antiphasen ist prinzipiell mit der Methode der optischen Frequenzverdopplung möglich.

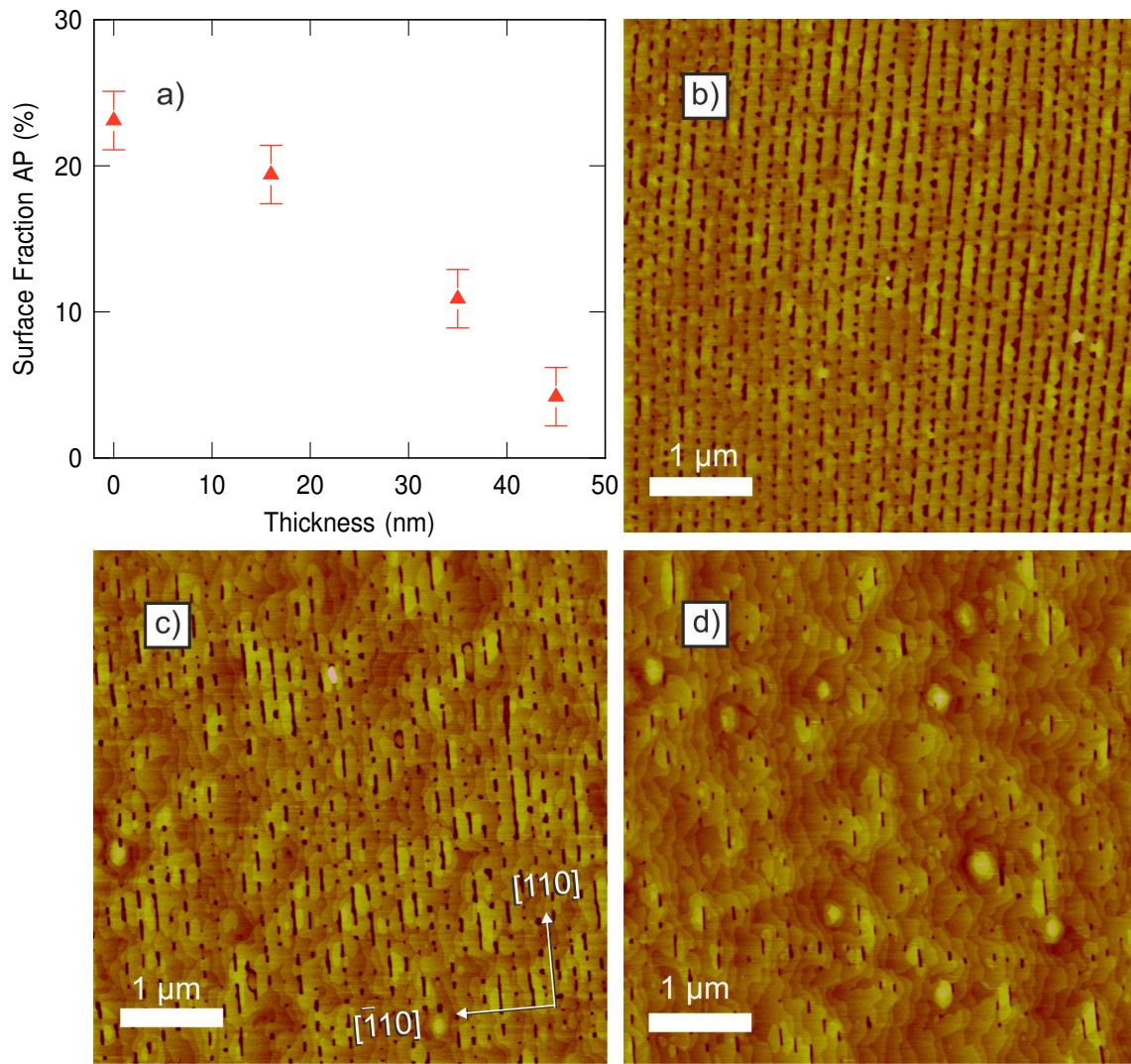


Abb. 4.19: In Teil a) ist das Verhältnis der Ga-polaren zur P-polaren Oberfläche als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Die Werte wurden aus den AFM-Messungen in c)-d) extrahiert, dunkle Stellen sind der Antiphasse zuzuordnen. Aufnahmen von Dr. A. Beyer, STRL [26].

4.2.4 Interferenzeffekte in GaP

Trifft die elektromagnetische Welle auf eine Grenzfläche, so verhält sich der transmittierte und reflektierte Anteil nach den Gesetzmäßigkeiten von Fresnel. Für die vorliegende GaP-Schicht wurde mit den optischen Konstanten für die jeweiligen Wellenlängen die komplexen Fresnelkoeffizienten als Funktion des Einfallswinkels für $\lambda = 400$ nm berechnet. Da der Imaginärteil des Brechungsindex für $\lambda = 400$ nm, sowie $\lambda = 800$ nm verhältnismäßig klein ist, verlaufen die Kurven wie im Fall eines reellen n . Wird das Signal außerhalb der dünnen Schicht gemessen, so kann es auf-

grund von Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht zu Interferenzeffekten kommen, das Signal wird sich periodisch mit der Schichtdicke ändern. Die zur Gesamtreflexion beitragenden Fresnelkoeffizienten sind in Abb. 4.20 a) skizziert, zusätzlich kommt es zur Absorption durch den Imaginärteil des Brechungsindex.

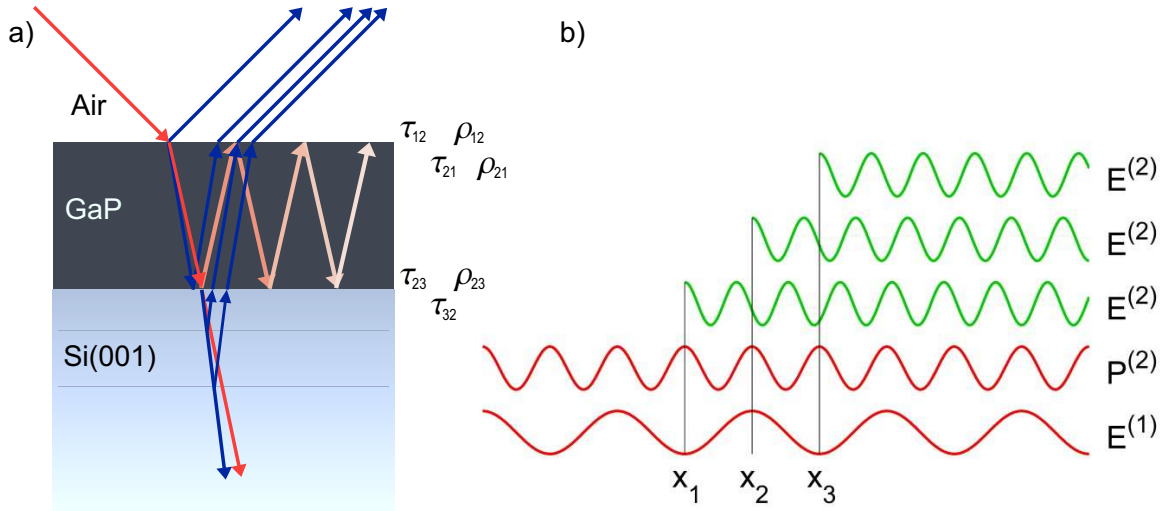


Abb. 4.20: a) Schematische Darstellung von Mehrfachreflexionen in einer dünnen GaP-Schicht auf Silizium. Die Koeffizienten ρ_{ij} und τ_{ij} sind die Reflexionskoeffizienten respektive Transmissionskoeffizienten für einen Übergang vom Medium i in das Medium j , welche mittels Fresnel berechnet werden. b) Veranschaulichung des Phasenunterschieds der an unterschiedlichen Stellen im Festkörper erzeugten Feldkomponenten.

Es ergibt sich für die Reflektivität einer dünnen halbleitenden Schicht auf einem halbleitenden Substrat folgender Term [114]:

$$R(d) = \text{Abs} \left[\rho_{12,p} + \left(\frac{\tau_{12,p} \cdot \rho_{23,p} \cdot \tau_{21,p} \cdot e^{I \cdot \delta}}{1 - \rho_{12,p} \cdot \rho_{23,p} \cdot e^{I \cdot \delta}} \right) \right]^2 \quad (4.7)$$

Die Koeffizienten ρ_{ij} und τ_{ij} sind die Reflexionskoeffizienten respektive Transmissionskoeffizienten für einen Übergang vom Medium i in das Medium j , welche mittels Fresnel berechnet werden. Die Phasendifferenz δ ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} n \cdot d \cos(\Theta), \quad (4.8)$$

mit λ als Wellenlänge und dem Einfallswinkel Θ . Die Strecke, welche in der Schicht durchlaufen wird, wird mittels $n \cdot \cos(\Theta)$ errechnet. Wertet man diese Funktion für die vorliegenden Schichtdicken aus, so entsteht eine sich periodisch ändernde Reflektivität; wie im Fall mit realen n ist diese Reflektivität durch einen Bruchteil der eingestrahnten Wellenlänge moduliert. Hier berechnet sich der Gangunterschied je-

doch leicht anders, da der Brechwinkel komplex ist folgt das Licht einem anderen Weg durch die Schicht. Die Modulation alleine aufgrund von Mehrfachreflexionen in der Schicht ist in Abb. 4.21 in dunkelblau eingetragen, sie ist klein und beträgt ungefähr 25% vom Maximalwert. Das Signal wird beim Auftreten von Mehrfachreflexionen zunächst immer kleiner, da es aufgrund der destruktiven Interferenz zur Auslöschung kommt. Die Werte der Anpassungsparameter b_2 und c_2 sind zum Vergleich ebenfalls in Abb. 4.21 eingetragen, eine Art periodische Änderung ist erkennbar. Vergleicht man nun die Periodizität der Reflektivität mit der der Anpassungsparameter, so wird deutlich, dass das Verhalten des Festkörperbeitrags nicht alleine durch Mehrfachreflexionen beschrieben werden kann. Die Änderung des Anpassungsparameter um bis zu 70% vom Maximalwert kann nicht durch Mehrfachreflexionen verursacht sein.

Kommt es im Festkörper zur Erzeugung der zweiten Harmonischen, so wird in jeder Atomschicht die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung $P^{(2)}$ induziert. Die Anregung der jeweiligen Schichten mittels der fundamentalen Transversalwelle ist ortsabhängig. Schematisch ist dies in Abb. 4.20 b) dargestellt. Aufgrund der Dispersion in einem Material unterscheidet sich die Geschwindigkeit der Fundamentalen von der der zweiten Harmonischen. Dadurch sind die an den unterschiedlichen Punkten im Festkörper erzeugten 2ω -Felder außer Phase. Um die Gesamtintensität der zweiten Harmonischen zu bestimmen, muss man also über alle generierten Wellen integrieren und die unterschiedlichen Geschwindigkeiten in Betracht ziehen. Es soll hier kurz skizziert werden, wie sich der Phasenfaktor am Ort $x = 0$ verhält, ohne dabei auf andere

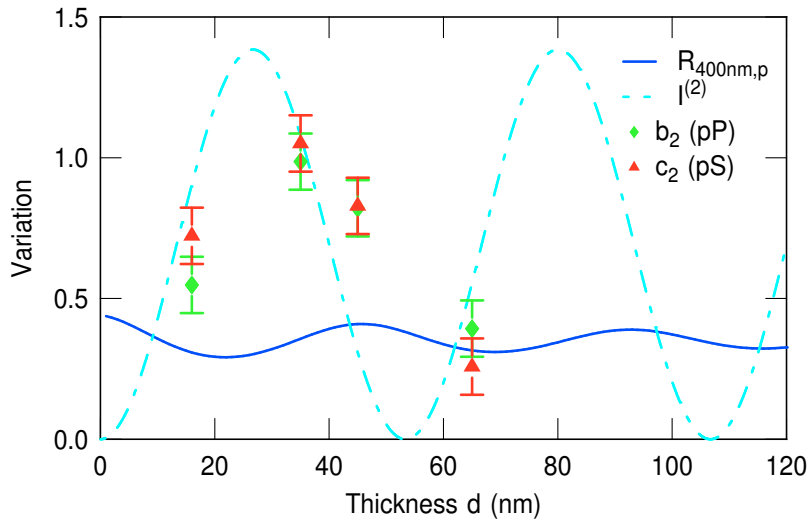


Abb. 4.21: Die ermittelten Anpassungsparameter als Funktion der Dicke für pP - und pS -Messung. Zudem ist die Reflektivität als Funktion der Dicke eines GaP-Films aufgetragen, die Oszillation kommt durch Mehrfachreflexionen in der Schicht zustande. Für die Berechnung liegt Gleichung 4.7 zugrunde. In cyan gestrichelt ist skaliert die Änderung der SH-Intensität als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Details siehe Text.

Vorfaktoren und schnell oszillierenden Anteile einzugehen. Für die eingestrahlte ebene Welle $E^{(1)}(x)$ sowie die erzeugte Polarisation zweiter Ordnung $P^{(2)}(x)$ ergibt sich folgender Zusammenhang [57, 68]:

$$E^{(1)}(x) = E^{(1)}(0) \cdot e^{-ik_1 x} \quad (4.9)$$

$$P^{(2)}(x) = \chi E^{(1)}(x) E^{(1)}(x) = \chi E^{(1)}(0) E^{(1)}(0) \cdot e^{-i2k_1 x} \quad (4.10)$$

Die Welle der erzeugten zweiten Harmonischen lässt sich schreiben als

$$E^{(2)}(x) = c' \cdot P^{(2)}(x) = c \cdot E^{(1)}(0) E^{(1)}(0) \cdot e^{-i2k_1 x}, \quad (4.11)$$

dabei sind in c bzw. c' alle notwendigen Konstanten enthalten, wie die nichtlineare Suszeptibilität oder der Brechungsindex. Die erzeugte Welle bewegt sich nun mit einer für die Frequenz $\omega_2 = 2\omega_1$ charakteristischen Geschwindigkeit durch das Material, der zugehörige Wellenvektor wird mit k_2 abgekürzt. An einer willkürlichen Position x' gilt für das $E^{(2)}$ -Feld

$$E^{(2)}(x') = E^{(2)}(x) \cdot e^{-ik_2(x-x')} = c \cdot E^{(1)}(0) E^{(1)}(0) \cdot e^{-ik_2 x'} e^{-i(2k_1 - k_2)x} \quad (4.12)$$

In einem homogenen Material mit $0 < x < L$ wird nun über alle Komponenten integriert:

$$E_{\text{total}}^{(2)}(x') = c \cdot E^{(1)}(0) E^{(1)}(0) \cdot e^{-ik_2 x'} \cdot \int_0^L e^{-i(2k_1 - k_2)x} dx. \quad (4.13)$$

Eine separate Auswertung des Integrals führt zu

$$\int_0^L e^{-i(2k_1 - k_2)x} dx = \frac{1}{i\Delta k} [e^{i\Delta k} - 1] = e^{i\frac{\Delta k}{2}L} \cdot \frac{\sin(\Delta k L/2)}{(\Delta k/2)} \quad (4.14)$$

wobei mit $\lambda_1 = 2\lambda_2$ als Wellenlängen im Vakuum folgt $\Delta k = k_2 + 2k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_2} n(\omega_2) - 2\frac{2\pi}{\lambda_1} n(\omega_1) = \frac{4\pi}{\lambda_1} (n(\omega_2) - n(\omega_1))$. Damit oszilliert die Intensität als Funktion der Schichtdicke periodisch in der Form:

$$I^{(2)} \propto \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k/2)^2}, \quad (4.15)$$

ebenso ist $I^{(2)} \propto I^{(1)2}$. Bei normalem Einfall führt dies zu einem mit der Schichtdicke periodisch oszillierendem Signal, weil es Schichtdicken gibt, bei denen es zur Auslöschung der zweiten Harmonischen kommt. Die unter Veränderung des Einfallswinkels entstehenden Interferenzmuster werden Maker-Fringes genannt [115] und werden ausgenutzt, um die effektive nichtlineare Suszeptibilität verschiedener Materialien in Transmission zu bestimmen. In Reflexion tritt dieser Effekt ebenfalls auf, da die Wellenvektoren jedoch nicht gleichgerichtet sind, sondern in entgegengesetzte Richtung

zeigen folgt $\Delta k = k_2 - 2k_1$ und damit

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda_1} \cdot \frac{1}{\cos(\beta)} \cdot (n(\omega_2) + n(\omega_1)) \quad (4.16)$$

Für GaP folgt mit $\lambda_1 = 800\text{nm}$ und den beiden Brechungsindizes $n_{\text{GaP,lit}}(\omega) = 3.1966 - i \cdot 0.0004$ und $n_{\text{GaP,lit}}(2\omega) = 4.1938 - i \cdot 0.23140$ bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 45^\circ$ für den Brechungswinkel $\beta = 9.7^\circ$. Der Winkel ist notwendig, um den Gangunterschied zu berechnen. Mit diesen Konstanten folgt die in Abb. 4.21 gestrichelt in cyan dargestellte Kurve. Das theoretische Verhalten der zweiten Harmonischen alleine aufgrund des *phasematchings* beschreibt die aus der Anpassung gewonnenen Parameter b_2 und c_2 sehr gut. Die Variation des Festkörperbeitrags ist demnach diesem optischen Phänomen zuzuordnen. Es ist wahrscheinlich, dass die starke Variation des SH-Festkörperbeitrags mit der Dicke der GaP-Schicht auf die Phasenanpassung zurückgeführt werden kann.

Im Gegensatz dazu lassen sich die isotropen Beiträge nicht durch obige Überlegung beschreiben, weder im Falle von pP noch von pS . Sowohl die Quelle des Parameters a bei der pS -Polarisationskombination als auch der funktionale Zusammenhang dieses Anpassungsparameters mit der Schichtdicke können im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden; Erklärungsansätze wurden im Kapitel 4.1 ausgeführt.

Die isotrope Komponente des pP -Signals hingegen nimmt monoton leicht mit der Dicke ab. Da im vorangegangenen Kapitel die Herkunft dieses Beitrags eindeutig der Grenzfläche zugeordnet werden konnte, bestätigt die Dickenabhängigkeit dieses Verhalten. Die Absorption der Fundamentalen kann vernachlässigt werden, der Absorptionskoeffizient beträgt $\alpha_{\text{GaP},800\text{nm}} = 6.28 \cdot 10^1 \text{cm}^{-1}$ für 800nm. In der bis zu 65 nm dicken Schicht wird also nahezu kein Licht absorbiert. Die zweite Harmonische hingegen wird auch schon bei dünnen Schichten effizient abgeschwächt, da der Absorptionskoeffizient um bis zu vier Größenordnungen größer ist. Die Absorption folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz [114]

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (4.17)$$

mit $\alpha = 7.23 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ für $\lambda = 400 \text{ nm}$. Hier kommt es bereits innerhalb von 60 nm zu einer Abnahme des Signals um rund 30%. In Abb. 4.22 ist die Absorption der zweiten Harmonischen als gestrichelte Kurve und für ein frei gewähltes I_0 dargestellt. Das Absorptionsgesetz beschreibt den Verlauf des Parameters a aus der pP -Messung sehr gut. Folglich spricht dies dafür, dass die zweite Harmonische immer lokal an der Grenzfläche generiert wird. Die Komponente tritt schwächer im Gesamtsignal auf, da die Schicht GaP, die nach der Generation durchlaufen wird, zur Absorption führt.

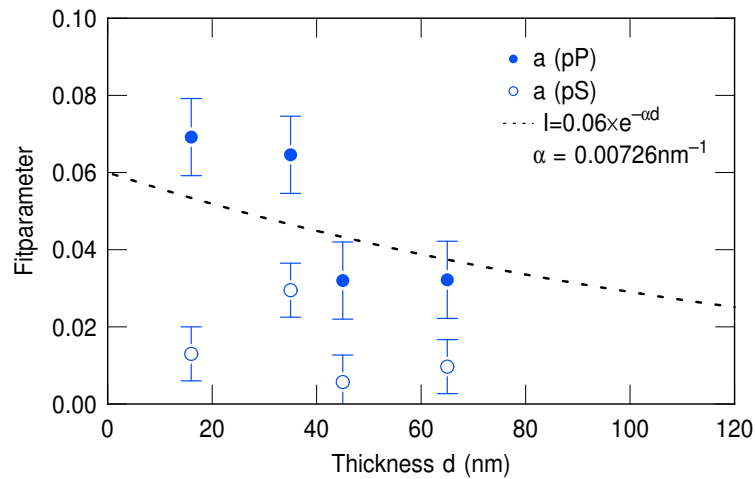


Abb. 4.22: Die ermittelten Anpassungsparameter a als Funktion der Dicke für pP - und pS -Messung. Die schwarze gestrichelte Linie zeigt skaliert mit einem Vorfaktor von 0.06 und dem Absorptionskoeffizienten α die Absorption der zweiten Harmonischen in GaP.

4.3 Zusammenfassung

In ersten Teil dieses Kapitels wurde der Zusammenhang zwischen der nichtlinearen Antwort der GaP/Si-Heterostruktur als Funktion des Azimuts und den verschiedene Wachstumsmodi innerhalb der MOVPE untersucht. Das Modellsystem GaP/Si(001) ist Quelle unterschiedliche Komponenten der zweiten Harmonischen; neben den aus der Literatur bekannten Festkörperbeiträgen, wurde eine neuer starker isotroper Beitrag gefunden. Die Quelle dieses Beitrags ist GaP/Si-Grenzfläche, da er weder bei der GaP-, noch bei der Si-Festkörperprobe gemessen wurde. Es wurden mehrere Ansätze für die Ursache dieses Beitrags diskutiert: Ein E-Feld verursacht einen zusätzlichen Symmetriebruch, der Quelle für den sogenannten EFISH-Beitrag sein kann. Das Ausbilden einer Bandverbiegung aufgrund der Anpassung der Bänder an der Grenzfläche wird als eine wahrscheinliche Quelle für ein solches intrinsisches Feld angenommen. Außerdem können auch falsche beziehungsweise neue Bindungen, beispielsweise Si-Ga- oder Si-P-Bindungen neue elektronische Zustände erzeugen, welche zum Signal beitragen. Demnach könnte sowohl ein elektrisches Feld, als auch eine neue Resonanz zu einer deutlichen Verstärkung des SH-Signals führen. Zudem wurde gezeigt, dass das SH-Signal sensitiv auf die Eigenschaften der Schicht und Defekte im GaP ist. Informationen, welche mittels des chemisch sensitiven TEM aufgenommen wurden, konnten mit der nichtlinearen Antwort korreliert werden. Eine Sensitivität des SH-Signals auf Zwillinge und Antiphasen wurde demonstriert.

Im zweiten Teil des Kapitels wurde die Rotationsanisotropie der optischen Frequenzverdopplung als Funktion der GaP-Schichtdicke untersucht. Der vierzählige GaP-Festkörperbeitrag weist eine komplexe Abhängigkeit der Intensität von der Schicht-

dicke auf. Es konnte gezeigt werden, dass der Ursprung dieses Zusammenhangs eine Phasendifferenz zwischen den einzelnen 2ω -Beträgen des Festkörpersignals ist, die in jeder einzelnen Atomlage des Festkörpers von der Fundamentalen erzeugt werden. Ein starker isotroper EFISH-Beitrag wurde gemessen und konnte der Grenzfläche zugeordnet werden. Die Stärke dieses Beitrags sinkt monoton mit der Schichtdicke. Dieses Abschwächen kann auf die Absorption der zweiten Harmonischen zurückgeführt werden: mit zunehmender Schichtdicke wird ein größerer Anteil des an der Grenzfläche erzeugten Signals absorbiert, es kommt zu einer exponentiellen Abnahme des isotropen Signals. Außerdem wurde der Einfluss der pyramidenförmigen Antiphasen sowie von Mehrfachreflexionen in einer dünnen GaP-Schicht diskutiert.

Es ist vorstellbar, die Rotationsanisotropie der optischen Frequenzverdopplung als nichtinvasive Methode in-situ im MOVPE-Reaktor zu verwenden, um eine erste strukturelle Analyse der Oberfläche sowie der aufgewachsenen Schicht durchzuführen.

Kapitel 5

Transiente optische Frequenzverdopplung an der GaP/Si(001)-Grenzfläche

Dieses Kapitel widmet sich transienten Prozessen an der GaP/Si(001) Grenzfläche. Dazu werden Proben, die mittels unterschiedlicher Wachstumsparameter innerhalb der MOVPE hergestellt wurden, mit der zeitaufgelösten optischen Frequenzverdopplung (engl.: *time-resolved optical second harmonic generation*, TRSHG) untersucht. Innerhalb dieses Anrege-/Abfrageaufbaus werden unterschiedliche Parameter variiert: die azimutale Orientierung der Probe, die Intensität des Anregestrahls und die Anregepolarisation. Die experimentellen Ergebnisse werden innerhalb eines Ratengleichungsmodells analysiert und diskutiert.

5.1 TRSHG an der GaP/Si(001)-Grenzflächen

Die Verwendung der Anrege-/Abfragetechnik mittels kurzer Laserimpulse ermöglicht die Untersuchung transientser Phänomene mit einer Auflösung im Bereich von wenigen Femtosekunden. Wie in Abb. 5.1 b) schematisch skizziert, wird das System mit einem Laserimpuls angeregt. Die Anregung wird mit einem Abfragestrahl zeitlich verzögert abgefragt. Bei den vorliegenden Experimenten wird die vom Abfragestrahl erzeugte nichtlineare Antwort als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls detektiert. Sowohl der Anrege- als auch der Abfragestrahl erzeugt ein 2ω -Signal. Der Gebrauch unterschiedlicher Einfallswinkel ermöglicht die exklusive Detektion der zweiten Harmonischen des Abfragestrahls. Ein Bandkantenfilter sowie dielektrische Spiegel hindern die Fundamentale davor, in den Detektor zu gelangen. Weitere Details sind Kapitel 3.1 zu entnehmen.

Typische Messungen sind für verschiedene Halbleiterproben in Abb. 5.1 a) dargestellt. Das vom Abfrageimpuls erzeugte nichtlineare Signal wird als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Die Datenpunkte wurden auf das nichtlineare Signal des Abfrageimpulses zu negativen Verzögerungszeiten normiert. Solange nicht anders angegeben, sind alle Daten entsprechend dieser Normierung dargestellt. Bei keiner Messung wurde zu negativen Verzögerungszeiten ein Einfluss des Anregeimpulses gemessen, die Anregung ist bis zum Auftreffen des nächsten Anregeimpulses also wie-

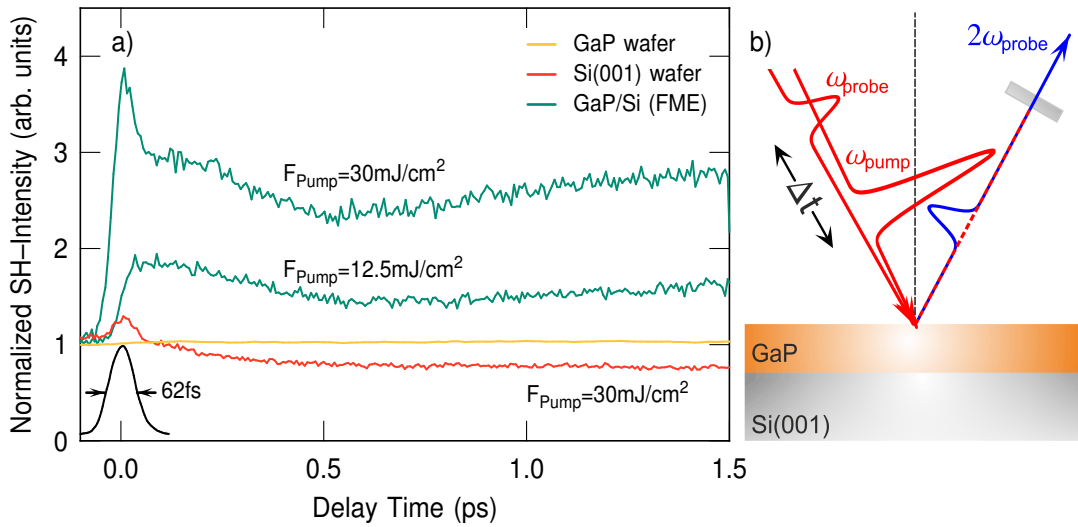


Abb. 5.1: a) SH-Intensität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls. Das Signal wurde auf das vom Abfrageimpuls zu negativen Verzögerungszeiten erzeugte SH-Signal normiert, dadurch ist direkt die Änderung der nichtlinearen Antwort zu sehen. Das transiente Signal eines GaP-Wafers, einer Si/SiO₂-Probe sowie der GaP/Si(001)-Heterostruktur (FME0.97ML) ist für gleiche Anrege- sowie Abfrageintensitäten dargestellt; es wurde eine Abfrageintensität von 1 mJ/cm² verwendet. In schwarz ist im Vergleich das SH-Signal im Zwischenwinkel dargestellt. b) Schematische Darstellung des Anrege-/Abfrageprinzips.

der abgeklungen; alle Prozesse laufen auf der Pikosekundenzeitskala ab. Bei einer mittleren Anregeintensität von 30 mJ/cm² wurde das SH-Signal eines um Faktor 30 schwächeren Abfrageimpulses gemessen. Bei diesem Intensitätsverhältnis weist der oxidierte Si-Wafer nur ein schwaches transientes Signal auf. Der GaP-Wafer hingegen zeigt keine messbare Änderung der nichtlinearen Antwort als Funktion der Verzögerung. Die Heterostruktur GaP/Si(001) zeigt ein völlig anderes Bild: die nichtlineare Antwort steigt unmittelbar, d.h. auf der Zeitskala der Anregung, um mehrere Hundert Prozent an, um dann innerhalb der ersten Pikosekunde einem komplexen Zerfallsmechanismus zu folgen. Es sind mehrere Zerfallszeiten erkennbar, die keinem einfachen mono- oder biexponentiellen Zerfall gehorchen. Bei der hohen Anregeintensität kommt ein Signalabfall hinzu, der innerhalb der ersten 10 fs abläuft. Auch für niedrige Anregeintensitäten ist anschließend ein Abfall auf einer Zeitskala von ungefähr 200 fs zu erkennen, es folgt ab 500 fs ein erneuter Anstieg. Eine Variation des TRSH-Signals mit der Leistung des Anregeimpulses ist bereits hier zu erkennen, auf die genaue Abhängigkeit wird im Abschnitt 5.1.2 detailliert eingegangen.

Unter anderem bei Metallen wurde beobachtet, dass ein großer Anteil des transienten SH-Signals durch die Änderungen des optischen Eigenschaften verursacht wird [75]. Um solche Effekte auszuschließen, wurde die transiente lineare Reflektivität des Heterostruktur bei den gleichen Anregeintensitäten wie bei den zeitaufgelös-

ten SHG-Messungen aufgenommen. In Abb. 5.2 sind die Ergebnisse für 400 nm und 800 nm dargestellt. Innerhalb der Messgenauigkeit kann für 400 nm keine transiente Reflektivität gemessen werden, das Signal ist aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit der GaP/Si-Probe stark durch das erzeugte Streulicht beeinträchtigt. Bei 800 nm ist eine leichte Reduktion der Reflektivität nach dem Auftreffen des Anregeimpulses zu erkennen. Diese Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen, dass im Falle von der GaP/Si(001)-Heterostruktur nicht nur eine Änderung der optischen Eigenschaften, sondern komplexere Vorgänge innerhalb der Schicht und der Grenzfläche vorliegen müssen. Zudem bestärkt dieses Ergebnis, dass die starke Änderung des SH-Signals um mehrere Hundert Prozent nicht alleine durch eine Volumenanregung beschrieben werden kann.

Die Messungen in Abb. 5.1 a) zeigen das p-polarisierte SH-Signal, welches von einem p-polarisierten Abfragestrahl erzeugt wird. Der Anregeimpuls ist s-polarisiert, es wird im Folgenden die Abkürzung s/pP verwendet. Anrege- und Abfrageimpuls sind kreuzpolarisiert, um kohärente Artefakte zu vermeiden. Die transiente SH-Antwort wurde mit allen neun Polarisationskombinationen untersucht. Neben s/pP zeigen p/sP , p/pP und s/sP ein deutliches transientes Signal. Die Folgeexperimente wurden ausschließlich mit der Kombination s/pP durchgeführt. Wie in Kapitel 4 ausführlich erläutert, ist dieses Signal am sensitivsten auf mögliche elektrische Felder senkrecht zur Grenzfläche und die Transienten können unter anderem mit der Änderung eines Feldes verknüpft sein. Zudem ist die SH-Ausbeute in dieser Kombination am größten, was das Messen bei niedrigen Abfrageflüssen ermöglicht. Bei höheren Abfrageintensitäten werden bereits deutliche Einflüsse des Abfrageimpulses erkennbar.

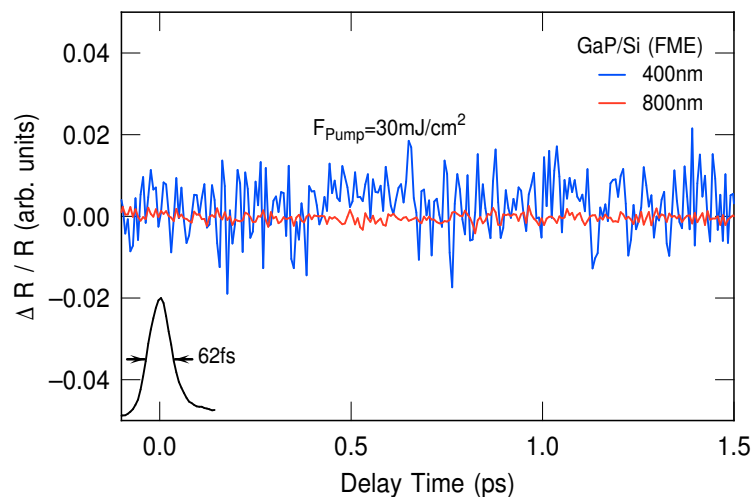


Abb. 5.2: Änderung der linearen Reflektivität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls für 400 nm und 800 nm. Die schwarze durchgezogene Linie stellt die Zwei-Puls-Korrelation dar, um den Zeitnullpunkt zu identifizieren. Die Abfrageintensität beträgt 1 mJ/cm^2 .

Das Erhöhen der Intensität bei gleich bleibendem Verhältnis von Anrege- und Abfrageintensität führt zu deutlichen Veränderungen in der Dynamik des Signals. In den in dieser Arbeit dargestellten Messungen wurde der Abfragestrahl immer bedeutend kleiner als der Anregestrahl eingestellt; mindestens 1:8. Das transiente SH-Signal wurde niemals kleiner als das Anfangssignal, bei hohen Abfrageintensitäten ist dies jedoch möglich [116].

In den ersten 200 ps wurde ein Anstieg des Offsets beobachtet, diese langsame Zeitabhängigkeit ist aus der Literatur bekannt [117, 118]. Die TRSHG-Messungen wurden erst nach der Sättigung des Signals begonnen, ein Drift während einer Messung kann folglich ausgeschlossen werden; diese langsame Änderung des Signals hat keinen Einfluss auf das transiente Signal auf Subpikosekundenzeitkala.

5.1.1 Azimutale Probenorientierung

Die Messungen, welche hier detailliert diskutiert werden, sind TRSHG-Messungen, die an $\simeq 3\text{-}4.5$ nm dünnen Schichten GaP auf Si(001) durchgeführt wurden. Die Erkenntnisse aus Kapitel 4 sowie die azimutale Abhängigkeit werden dabei genutzt. Bei fester Polarisationskombination s/pP wurde die Probe um ihren Azimut gedreht und das transiente Signal für verschiedene Probenorientierungen vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.3 a) und b) zusammengefasst.

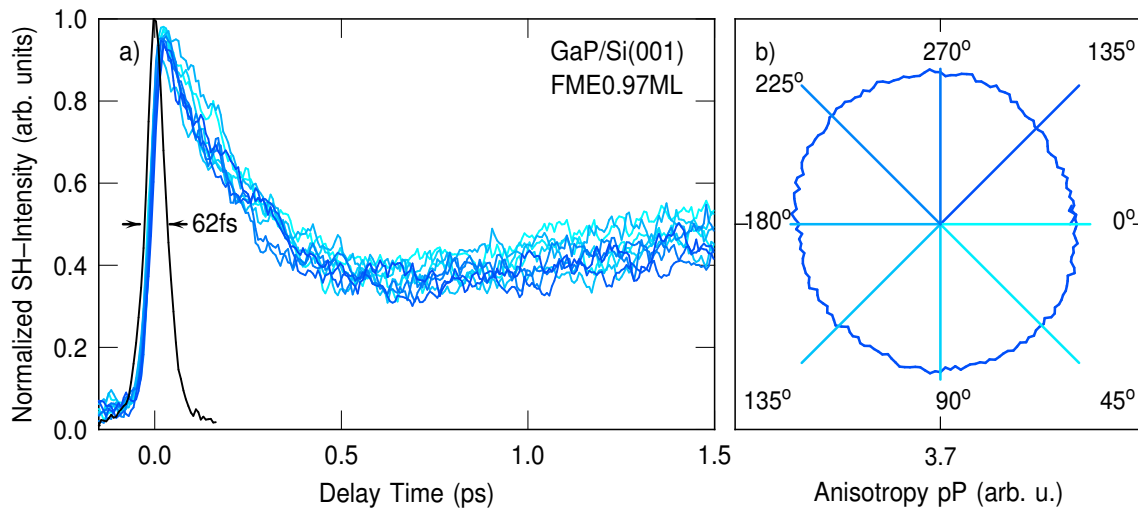


Abb. 5.3: a) Auf SHG-Hub normiertes TRSHG-Signal für eine 4.5 nm dicke Schicht GaP auf Silizium in Abhängigkeit von der azimutalen Orientierung der Probe (wie in b) dargestellt), wobei 0° entlang der $[\bar{1}10]$ - oder $[110]$ -Richtung verläuft.

Im Teil b) der Abbildung ist die Rotationsanisotropie der dünnen FME0.97ML-Probe dargestellt. An den markierten Stellen wurde das transiente Signal der Heteroschicht vermessen. Das Signal wurde in Abb. 5.3 a) auf den Hub, den initialen

Signalanstieg, normiert. Diese Darstellung ermöglicht die separate Betrachtung der Dynamik des Signals. Da kein absolut isotropes Signal in pP vorliegt, sondern, wie in Kapitel 4 diskutiert, eine leichte Zweizähligkeit erkennbar ist, ist diese Art der Darstellung optimal, um rein qualitativ ausschließliche Änderungen in der Dynamik zu untersuchen. Der Vergleich zeigt, dass das schnelle transiente Signal im Messbereich bis 1.5 ps für die dünnen Proben in jeder azimuthalen Orientierung das gleiche Verhalten aufzeigen.

5.1.2 Anregeintensität

Bei niedriger Abfrageintensität von 1 mJ/cm^2 und in Polarisationskonfiguration s/pP , wurde nun eine Probenorientierung von 0° gewählt. Wie in Kapitel 4 erläutert wurde, ist hier keine Unterscheidung zwischen der $[\bar{1}10]$ - und der $[110]$ -Richtung möglich. In dieser experimentellen Konfiguration wurde die Intensität des Anregestrahls variiert. Die Daten für FME0.97ML (4.5 nm) wurden auf das SH-Signal des Abfragestrahls zu negativen Zeiten normiert und sind in Abb. 5.4 gesammelt dargestellt.

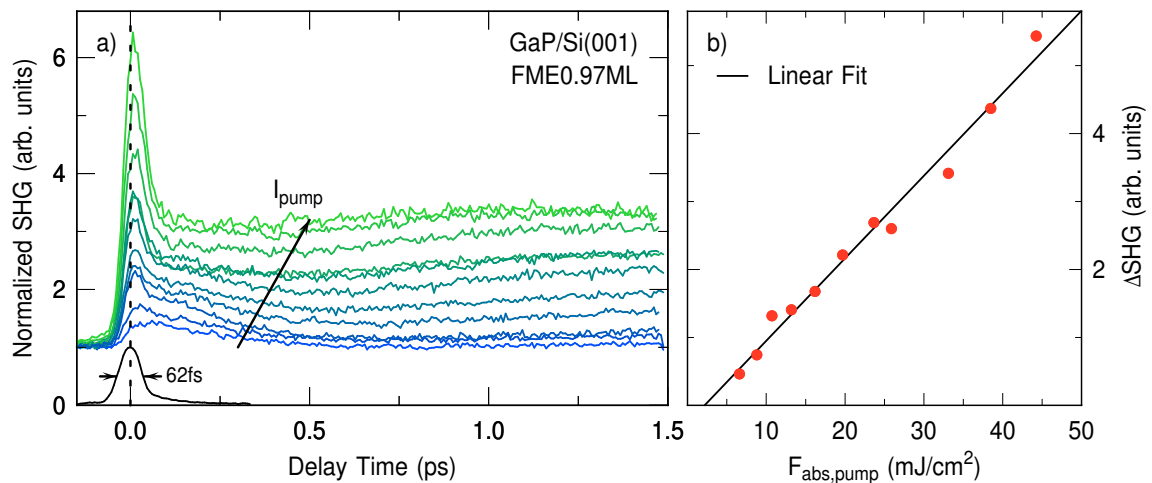


Abb. 5.4: a) SH-Intensität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls für Anregeintensitäten im Bereich von 8 bis 45 mJ/cm^2 . b) Initiale Signalhub als Funktion der Intensität des Anregeimpulses, die lineare Anpassung stellt den Verlauf der Datenpunkte optimal dar.

Der Farbverlauf geht dabei von blau, niedrige Anregeintensitäten, nach grün, welches hohen Anregeintensitäten entspricht. In schwarz ist das Summensignal von Anrege- und Abfragestrahl im Zwischenwinkel dargestellt, aus der Halbwertsbreite folgt eine Impulsdauer von $\sim 42 \text{ fs}$. Diese Breite liegt bei allen Messungen vor. Mit ansteigender Anregeintensität ist eine Veränderung sowohl der Signalthöhe als auch der Dynamik des Gesamtsignals im angegebenen Messbereich erkennbar. Bei niedrigen Anregeintensitäten (8 mJ/cm^2) steigt das Signal um mehrere 10% an, um dann

innerhalb von 500 fs wieder das Ausgangssignal zu erreichen, es folgt ein weiterer nur schwer erkennbarer leichter Anstieg auf Pikosekundenzeitskala. Die Dynamik ändert sich drastisch bei hohen Anregeintensitäten: Auf der Zeitskala des Anregeimpulses nimmt das Signal die Form einer scharfen Spitze an. Der initiale Signalhub nimmt mit steigender Intensität zu. Zudem ist der zweite Signalabfall weniger stark ausgeprägt, der Signalanstieg nach 500 fs ist jedoch immer noch aufgrund der Krümmung der Messkurve erkennbar. Bei hohen Intensitäten wird außerdem deutlich, dass bereits nach 1.5 ps das SH-Signal wieder abfällt. Eine erste qualitative Analyse der Daten lässt die Auswertung des initialen Signalanstiegs ΔSHG zu. Dieser Signalhub wird im Teil b) der Abbildung als Funktion des absorbierten Flusses aufgetragen. Da die Absorption im GaP aufgrund des niedrigen Absorptionskoeffizienten bei 800 nm so gering ist, wird hier der absorbierte Fluss im Silizium berechnet. Der Signalhub ΔSHG steigt linear mit der Leistung an. Jedoch ist erkennbar, dass hier mehrere Prozesse ablaufen, die von der Anregeintensität abhängen und die quantitativ beschrieben werden müssen. Ein Modell, um die verschiedenen Komponenten zu diskriminieren, muss eingeführt werden, um quantitative Aussagen treffen zu können.

Nachdem der Vergleich mit den Festkörperproben Silizium und Galliumphosphid offensichtlich entscheidende Unterschiede gegenüber der Heteroschicht GaP/Si(001) aufweist, werden nun weitere FME GaP/Si(001)-Proben untersucht, um das Signal als Funktion der Wachstumsparameter zu untersuchen. Dabei wurde die bereits bekannte Probe FME0.83ML (TBP 0.91 mbar, TEGa $3.03 \cdot 10^{-3}$ mbar) als Funktion der Anregeintensität untersucht. Die Probe ist 3.8 nm dick und damit ungefähr 15% dünner als FME0.97ML. Die Transienten für diese Probe sind im Teil a) der Abb. 5.5 dargestellt. Teil b) der Abbildung zeigt die Daten einer FME-Probe, bei der der TBP-Druck um Faktor 10 reduziert wurde (TBP 0.091 mbar, TEGa $3.03 \cdot 10^{-3}$ mbar); die Dicke wurde mittels XRD ebenfalls zu 3.8 nm bestimmt. Diese Probe wird fortan mit FME0.83ML-LP bezeichnet, wobei LP für engl. *low phosphor pressure* steht. Der Farbverlauf von blau nach grün für größer werdende Intensitäten ist dem aus Abb. 5.4 angepasst. Es wurde bis zu einer Schwellleistung der jeweiligen Probe gemessen. Dazu wird die Leistung eingestellt und jeweils nach Aufnahme mit hoher Anregeintensität eine Referenzmessung bei niedrigen Anregeflüssen aufgenommen. Sobald die Referenzmessung abweicht, wird die Messung verworfen. Die Probe FME0.83ML-LP wird bereits bei 30 mJ/cm^2 auf langen Zeitkalen irreversibel verändert, wohingegen bei FME0.83ML und FME0.97ML die Anregeflüsse bis auf 60 mJ/cm^2 erhöht werden können. Die Beschaffenheit der Oberfläche kann bei den Experimenten bei Umgebungsdruck einen deutlichen Einfluss auf die Prozesse an der Oberfläche haben, ebenso kann ein Staubkorn Auslöser für eine Beschädigung der Oberfläche sein. Auch die Qualität der Schicht sowie die Beschaffenheit der Grenzfläche kann den Zerstörprozess beeinflussen. Die Streuung an einer solchen Stelle nimmt dann zu und der optimale Überlapp ist nur noch schwer einstellbar.

Die transienten Signale weisen auf den ersten Blick ein sehr ähnliches Verhalten

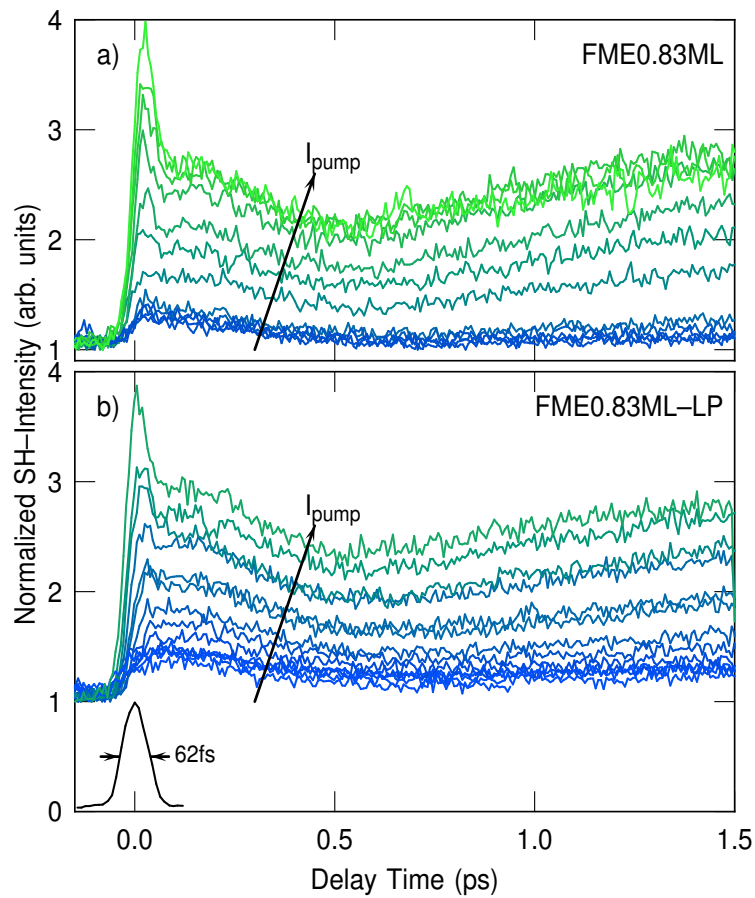


Abb. 5.5: SH-Intensität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls für variierte Anregeintensitäten. Im Teil a) sind die Ergebnisse für FME0.83ML dargestellt (Anregeintensität von 8 bis 45 mJ/cm²), Teil b) zeigt die Transienten für FME0.83ML-LP (Anregeintensität von 8 bis 30 mJ/cm²). In schwarz ist zum Vergleich das SH-Signal im Zwischenwinkel gezeichnet.

auf. Jedoch ist neben der unterschiedlichen Zerstörschwellen auch der absolute Einfluss des Anregeimpulses unterschiedlich. So wird bei FME0.83ML-LP bereits bei einer niedrigen Intensität von 10 mJ/cm² ein deutlicher Signalanstieg erkennbar. Dieser Anstieg ist besonders ausgeprägt bei Verzögerungszeiten zwischen 100 und 500 fs. Bei beiden Proben wird im Vergleich zur FME0.97ML nie ein erster Signalhub von über 600% erreicht. Aufgrund der Vielzahl an Beiträgen ist eine schnelle qualitative Analyse nur schwer möglich, weshalb hier auf das folgende Unterkapitel verwiesen wird.

5.1.3 Probendicke

In Kapitel 4.2 wurde erläutert, dass das azimutale Signal von der Dicke der GaP-Schicht auf dem Silizium Substrat abhängt. Die $\simeq 3\text{-}4.5$ nm dünnen Schichten weisen

ein SH-Signal auf, welches von dem Grenzflächenbeitrag dominiert wird. Demgegenüber wird das Signal der dickeren Proben ab 16 nm Dicke deutlich von dem GaP-Festkörperbeitrag dominiert. Das vierzählige anisotrope Signal überwiegt gegenüber dem isotropen Beitrag, der Grenzflächenbeitrag ist jedoch noch messbar und führt zur Zweizähligkeit des Signals. Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, dass es eine Probenorientierung gibt, bei welcher der Festkörperbeitrag null wird und nur noch das Signal von der Grenzfläche gemessen wird. Dieser Punkt kann über das Rotieren der Probe um den Azimut gefunden werden. Die 45° -Orientierung der Probe, d. h. entlang der $[100]$ oder $[010]$ -Richtung, entspricht diesem Punkt. Entlang dieser Kristallachse wird nun in s/pP das transiente SH-Signal der 65 nm dicken GaP-Schicht auf Si gemessen. Die Daten sind in Abb. 5.6 für verschiedene Anregeintensitäten zusammengefasst dargestellt.

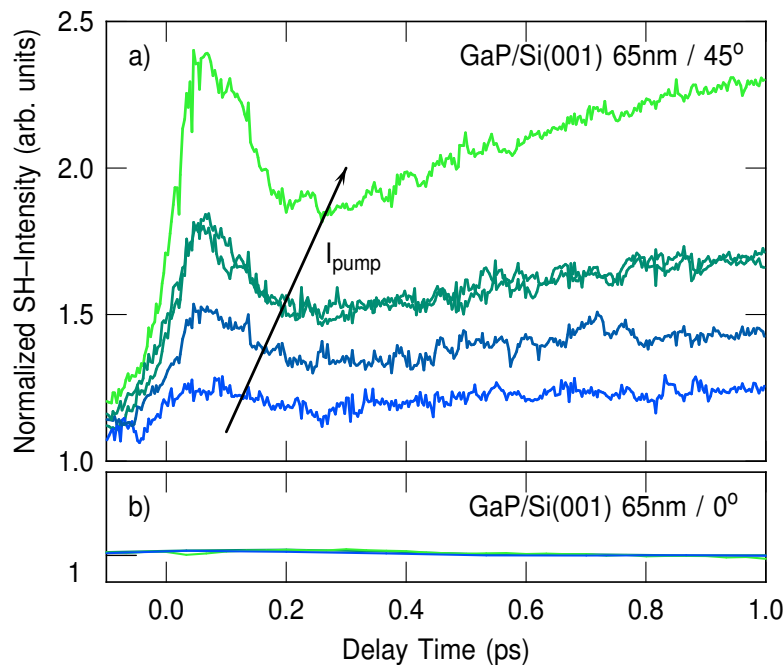


Abb. 5.6: SH-Intensität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls für unterschiedliche Anregeintensitäten der 65 nm dicken Schicht GaP auf Si(001). Der obere Teil zeigt das transiente Signal für die 45° -Probenorientierung, der untere Teil für die 0° -Orientierung der Probe. Die Skalierung der y-Achse im unteren Teil ist entsprechend der im oberen Teil vorliegenden gewählt.

Auch hier ist ein deutlicher Signalanstieg nach der Anregung mit einem intensiven Laserimpuls erkennbar. Ähnlich wie bei den dünnen GaP/Si(001)-Proben steigt das Signal auf der Zeitskala des Anregeimpulses an und zerfällt anschließend. Das Signal fällt innerhalb der ersten 250 fs ab, um dann wieder anzusteigen. Für niedrige Anregeintensitäten ist eine Sättigung des Signals erkennbar, wohingegen bei der höchsten Anregeintensität innerhalb der ersten Pikosekunde ein weiterer Anstieg erkennbar ist.

Der Umkehrpunkt der Kurve liegt hier ca. 250 fs früher als bei den $\simeq 3\text{-}4.5$ nm dünnen Schichten GaP aus Si(001), damit läuft der hintere Signalanstieg schneller ab bzw. die Intensität des hintere Beitrags ist größer. Im Gegensatz dazu ist bei der Probenorientierung 0° (vgl. Abb. 5.6 b)), d.h. entlang der $[\bar{1}10]$ - oder $[110]$ -Richtung, kein transientes Signal erkennbar. Sogar bei hohen Anregeintensitäten zeigt sich keine Änderung, das Signal ist vergleichbar mit dem der GaP-Festkörperprobe aus Abb. 5.4. Demnach ist es möglich selektiv ein transientes Signal von der Grenzfläche zu messen, ohne den starken Festkörperbeitrag der GaP-Schicht als Untergrund zu messen. Die Anwesenheit einer dicken Schicht GaP beeinflusst das transiente Signal nicht. Auf die quantitative Auswertung der Probe wird hier verzichtet, dazu sei auf eine andere Arbeit verwiesen [116].

5.1.4 Probentemperatur

Die genaue Untersuchung phononischer Eigenschaften verlangt eine Variation der Temperatur, vorzugsweise hin zu kälteren Temperaturen mittels Stickstoff- oder Helium-Kühlung. Das Abkühlen der Gittertemperatur hat einen starken Einfluss auf die elektronischen sowie phononischen Eigenschaften. Angeregte Elektronen wechselwirken mit dem phononischen System und rekombinieren oder relaxieren beispielsweise unter der Emission eines Phonons.

Die Experimente wurden alle unter Umgebungsbedingungen durchgeführt, was ein Kühlen der Probe erschwert, weil ohne den Einsatz eines Kryostaten ein Kondensat auf der Oberfläche zu einer Verfälschung des Signals führen würde. Deshalb wurde zunächst in Probenhalter konzipiert, an dem ein handelsüblicher Widerstand unterhalb der Probe befestigt wurde. Mit diesem Halter konnten Vorexperimente durchgeführt werden, bei denen die Probentemperatur langsam erhöht wurde. Mittels eines Thermoelements wurde die Probentemperatur an der Oberfläche abgegriffen. Da die Probe kleiner als das Heizelement war, kann nach einer kurzen Wartezeit eine homogene Probentemperatur angenommen werden. Es fand keine Temperaturregelung statt, deshalb konnte die Temperatur während einer Messung um ± 2 K schwanken. Zudem wies der Signaloffset einen zeitlichen Drift auf, der eine Änderung des SH-Signals alleine vom Abfrageimpuls auf einer Zeitskala von Stunden hervorrief; diese langsame Änderung beeinflusste die Messungen der Transienten jedoch nicht.

Ein näherer Blick auf die Dynamik ist lohnenswert: In Abb. 5.7 a) wurde das transiente Signal auf den Hub des ersten SH-Anstiegs normiert. Die Darstellung wurde so gewählt wie in Tisdale *et al.* [11] und lässt einen direkten Einblick auf die Dynamik des Signals zu. Im Inset b) erkennt man deutlich, dass bei kleinen Verzögerungszeiten zwischen $\Delta t = 0$ und 1.5 ps keine systematische Variation der Dynamik auftritt. Jedoch nimmt der Signalanstieg ab 1 ps mit steigender Temperatur zu. Der Temperatureffekt ist innerhalb des Rauschens zwar klein, jedoch erkennbar. Das Untersuchen dieses Verhaltens bei niedrigen Temperaturen ist deshalb unbedingt wünschenswert

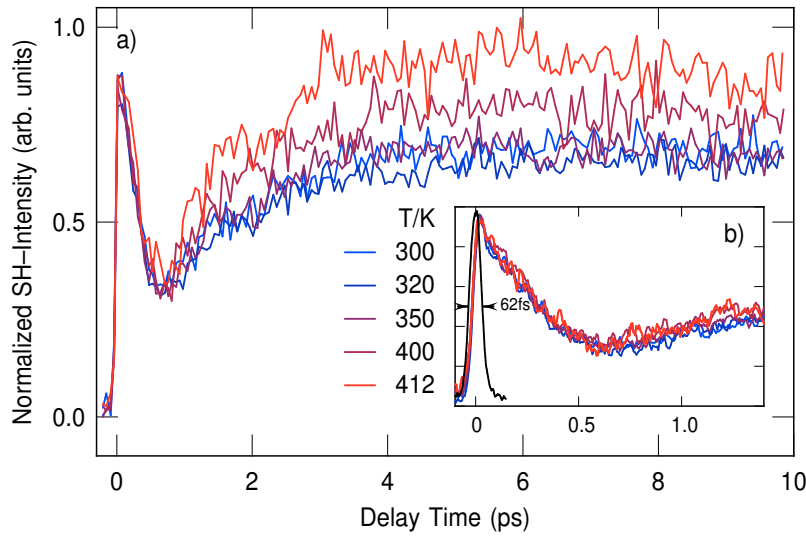


Abb. 5.7: Auf den initialen SH-Hub normiertes TRSHG-Signal für eine 4.5 nm dicke Schicht GaP auf Silizium bei unterschiedlichen Temperaturen; a) Bereich bis 10 ps, b) Vergrößerte Ansicht der Transienten bis zu Verzögerungszeiten von 1.5 ps.

und wird in Ref. [116] systematisch durchgeführt.

5.1.5 Polarisation des Anregeimpulses

In diesem Abschnitt wird untersucht, welchen Einfluss die Pump polarisation auf die transiente SH-Antwort der Heteroschicht hat. Dazu wurde die Probe FME0.97ML, die schon aus den vorangegangenen Experimenten gut charakterisiert ist, in 0° -Stellung orientiert und sukzessive der Polarisationswinkel verändert. Die Wellenplatte wurde jeweils um $5\text{-}10^\circ$ gedreht, und der Polarisator nachgefahren, um die einfallende Leistung mit einem konstanten Wert einzustellen. Die Messungen wurden mit dem 80 kHz-Boxcar mittels *FastScan* Methode durchgeführt. Die Repetitionsrate des Lasers konnte ebenfalls auf 80 kHz eingestellt werden. Diese Methode führt zu einer deutlichen Reduktion des Rauschens und der Messzeit.

In Abb. 5.8 a) sind die Ergebnisse in einer Übersicht dargestellt. Die Daten wurden auf das SH-Signal zu negativen Zeiten normiert. Eine Veränderung des transienten SH-Signals als Funktion der Polarisation des Anregeimpulses ist qualitativ in dieser Darstellung sofort erkennbar. In Teil b) der Abbildung wurde die Signalstärke zu späten Verzögerungszeiten (≈ 1.2 ps) als Funktion der Polarisation dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie stellt die Veränderung der absorbierten Leistung als Funktion der Polarisation dar. Diese kommt zustande, da die Fresneffaktoren für s - und p -polarisiertes Licht differieren. Es wurde hier lediglich der transmittierte Anteil bei $T_{s,\text{GaP}} = 1 - R_{s,\text{GaP}}$ mit $R_{s,\text{GaP}} = 0.398$ und $T_{p,\text{GaP}} = 1 - R_{p,\text{GaP}}$ mit $R_{p,\text{GaP}} = 0.158$

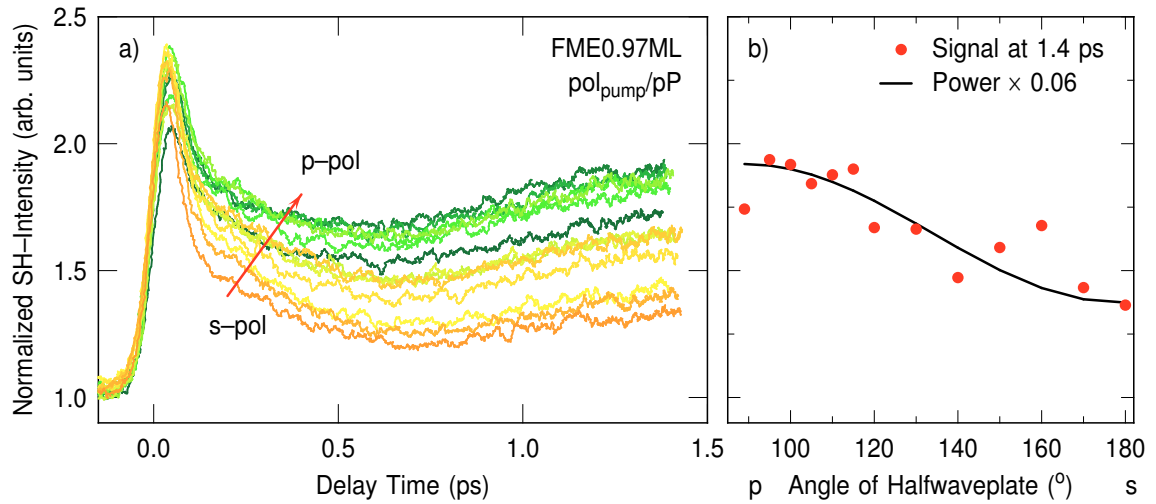


Abb. 5.8: a) Normiertes SH-Signal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls für verschiedene Polarisationen des Anregimpulses. Gelbliche Kurven sind überwiegend *s*-polarisiert, grüne überwiegend *p*-polarisiert. b) Durch den Anregimpuls induziertes SH-Signal zu späten Zeiten (≈ 1.2 ps) als Funktion der Polarisation. In schwarz, Variation der Leistung aufgrund der Fresnelformeln.

zu Grunde gelegt. Die Leistung variiert dann mit

$$P_{\text{trans,ges}} = (T_{s,\text{GaP}} \cdot \sin(\phi - \phi_p)^2 + T_{p,\text{GaP}} \cdot \cos(\phi - \phi_p)^2) \cdot P, \quad (5.1)$$

dabei ist der Winkel ϕ_p die Einstellung der Wellenplatte, bei der *p*-Polarisation vorliegt. Während sich die Intensität der scharfen Spitze zu Zeiten $t = 0$ in dieser normierten Form nur wenig ändert (vgl. Abb. 5.8 a)), ist deutlich zu erkennen, dass der hintere Teil der Leistungsänderung folgt. Dies ist auf die Änderung der Leistung zurückzuführen, denn eine Änderung der Leistung um 30% ändert in gleichem Maße die vom Anregimpuls induzierte Änderung zu späten Verzögerungszeiten. Es kann jedoch nicht nur eine reine Leistungsabhängigkeit vorliegen, denn die Intensitätsabhängigkeit vom Anregimpuls, die im vorangegangenen Abschnitt gemessen wurde, zeigt deutlich, dass sich sowohl zu Zeiten $\Delta t \approx 0$ als auch zu Zeiten $\Delta t > 0$ ps das Signal in ähnlichem Maße verändert. Es existiert folglich eine Abhängigkeit des transienten SH-Signals von der Polarisation des Anregimpulses. Die veränderte Art der Darstellung des Signals erlaubt einen ersten Überblick. In Abb. 5.9 a) wurden die Messungen aus Abb. 5.8 a) auf den Hub des Signals zwischen negativen Zeiten ($\Delta t > 0$) und dem Signal zu späten Zeiten ($\Delta t \approx 1.2$ ps) normiert.

Man erkennt nun, dass die Transienten zu frühen Verzögerungszeiten von *p*- nach *s*-polarisiertem Anregimpuls größer werden, die scharfe Spitze weist eine Abhängigkeit von der Polarisation des Anregimpulses auf, was in Abb. 5.9 b) nochmal verdeutlicht dargestellt ist. Das maximale SH-Signal I_{max} verhält sich entgegen der

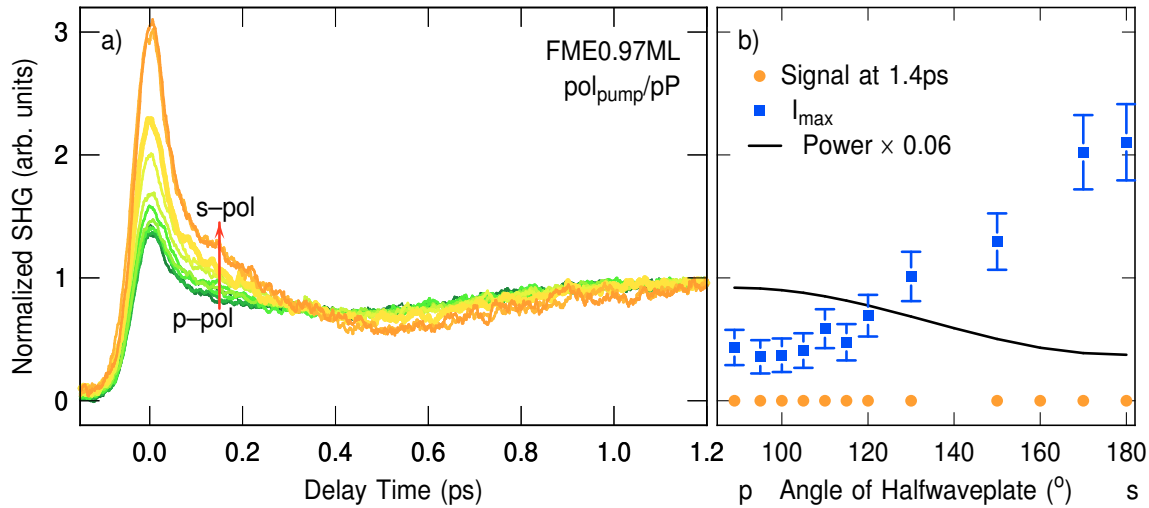


Abb. 5.9: a) Transientes SH-Signal für verschiedene Polarisierungen des Anregeimpulses. Das Signal wurde auf den Hub zwischen SH-Signal zu negativen Zeiten und dem zu späten Zeiten normiert. b) Normierte Intensitätsmaxima, in blau (Quadrate) das Maximum der Kurve zu kleinen Verzögerungszeiten und in orange (Kreise) zu späten Verzögerungszeiten.

Variation der Anregeintensität. Diese Darstellung verzerrt jedoch die Zerfallszeiten und das Gesamtbild, eine qualitative Analyse ist erforderlich. Diese wird im nächsten Abschnitt vorgenommen.

5.2 Ratengleichungsmodell

Die rein qualitative Auswertung der Transienten konnte wenig Aufschluss über die Prozesse an der Grenzfläche, sowie in der GaP-Schicht geben. Zur näheren quantitativen Untersuchung der zeitaufgelösten Messungen und zur Extraktion von Intensitäten einzelner Beiträge sowie Zerfallszeiten wird nun in Anlehnung an ein einfaches Ratengleichungsmodell das folgende System an gekoppelten Differentialgleichungen verwendet:

$$\frac{\partial}{\partial t} A(t) = \eta A(t) + S(t) \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} X(t) = \eta A(t) - \eta_2 X(t) \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} B(t) = \eta_2 X(t) - \beta B(t) \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C(t) = \beta B(t) - \beta_2 C(t) \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} D(t) = \beta_2 C(t) - \gamma D(t) \quad (5.6)$$

Dabei ist $S(t)$ ein Quellterm in Form einer Gauß-Kurve, der proportional zum Laserfeld ist und die Anregung des Systems darstellt:

$$S(t) = I_0(\omega) \cdot \exp\left(\frac{t - t_0}{\sigma}\right)^2 \quad (5.7)$$

Die Quelle $S(t)$ führt zur Anregung von Zuständen, die Anzahl dieser angeregten Zustände ist proportional zur Fläche der Gauß-förmigen Anregung und schreitet solange voran, wie sich das Laserfeld zeitlich auf der Probe befindet. Dabei ist die Fläche der Gauß-Funktion in Gleichung 5.7 gegeben durch $F_{\text{Gauss}} = \sigma \cdot \sqrt{\pi}$, wobei σ für die Halbwertsbreite der Anregung steht. Zudem ist t_0 der Zeitnullpunkt, das Zentrum des Gauß-förmigen Laserimpulses, und $I_0(\omega)$ steht für die Ausgangsintensität des anregenden Laserfeldes mit der Frequenz ω .

Das System gekoppelter Differentialgleichungen (DGL) beschreibt den Zerfall der Anregung über die gekoppelten Zustände $A(t)$, $X(t)$, $B(t)$, $C(t)$ sowie $D(t)$ mittels der vorliegenden Zerfallskonstanten η , η_2 , β , β_2 und γ zurück in den Grundzustand. Die Signalstärke, im vorliegenden Fall die Intensität des SH-Signals, wird im Allgemeinen über folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$I(2\omega) = a \cdot A(t) + x \cdot X(t) + b \cdot B(t) + c \cdot C(t) + d \cdot D(t). \quad (5.8)$$

Die Vorfaktoren a, x, b, c und d bestimmen dabei, wie stark die einzelnen Lösungen der DGL zum Signal beitragen. Aus den Daten ist sofort ersichtlich, dass der Vorfaktor x null sein muss, damit die Form des Zerfalls beschrieben werden kann. Es stellt sich heraus, dass ebenfalls c gleich null ist. Damit sind die beiden Lösungen $X(t)$ und $C(t)$ nicht strahlende Beiträge, die zwar nicht zur Signalthöhe beitragen, jedoch maßgeblich den zeitlichen Verlauf mitbestimmen. Die Anpassungsparameter x und c werden deshalb im Folgenden nicht mit aufgeführt. Zustände, welche zum Signal beitragen, werden fortan strahlende Zustände genannt. Es sind dies der Zustand $A(t)$, der scharfe Peak zu Zeiten $t = 0$, der Zwischenzustand $B(t)$, sowie der Endzustand $D(t)$. Alle Zustände sind notwendig, um eine gute Anpassung des Signal zu finden, denn auch die nichtstrahlenden Zwischenzustände beeinflussen maßgeblich die Form der Gesamtanpassungsfunktion.

In Abb. 5.10 sind im Teil a) die Zustände $A(t)$, $X(t)$, $B(t)$, $C(t)$ und $D(t)$ als Funktion der Zeit nach Anregung mit der Quelle $S(t)$ in normierter Form dargestellt. Die schwarze Kurve stellt die Summe aller Lösungen der gekoppelten DGL dar. Die Quelle befüllt die Zustände auf der Zeitskala der Gauß-förmigen Anregung. Sobald diese abgeschlossen ist, liegt eine konstante Anzahl an angeregten Zuständen vor. Im vorgestellten Ratengleichungsmodell wird angenommen, dass alle angeregten Zustände nach der Anregung über jeden Zwischenzustand zerfallen. Sind die angeregten Zustände dann alle im letzten Zustand angelangt, ist nur noch ein Zerfall mit der

Zerfallszeit γ zurück in den Grundzustand zu erkennen. Dies wird im oberen Beispiel ab ca. 0.5 ps erkennbar, wenn die Summe über alle Lösungen zu zerfallen beginnt. Durch die stark unterschiedlichen Zerfallskonstanten ist die Verteilung der angeregten Zustände in den Zwischenzuständen sehr unterschiedlich. Es wird deutlich, dass zwischen 0.1 und 0.4 ps mehr als 50% der Anregung den nichtstrahlenden Zustand $X(t)$ besetzt. Ebenso hat zu späteren Zeiten der nichtstrahlende Beitrag $C(t)$ eine dominierende Rolle. Während $B(t)$ schon zerfällt, ist auch der Zerfall des nichtstrahlenden Zustandes $X(t)$ noch nicht abgeschlossen; die Zustände zerfallen nicht strikt nacheinander. Im Teil b) der Abb. 5.10 ist die durch a , b , und d skalierte Form der strahlen-

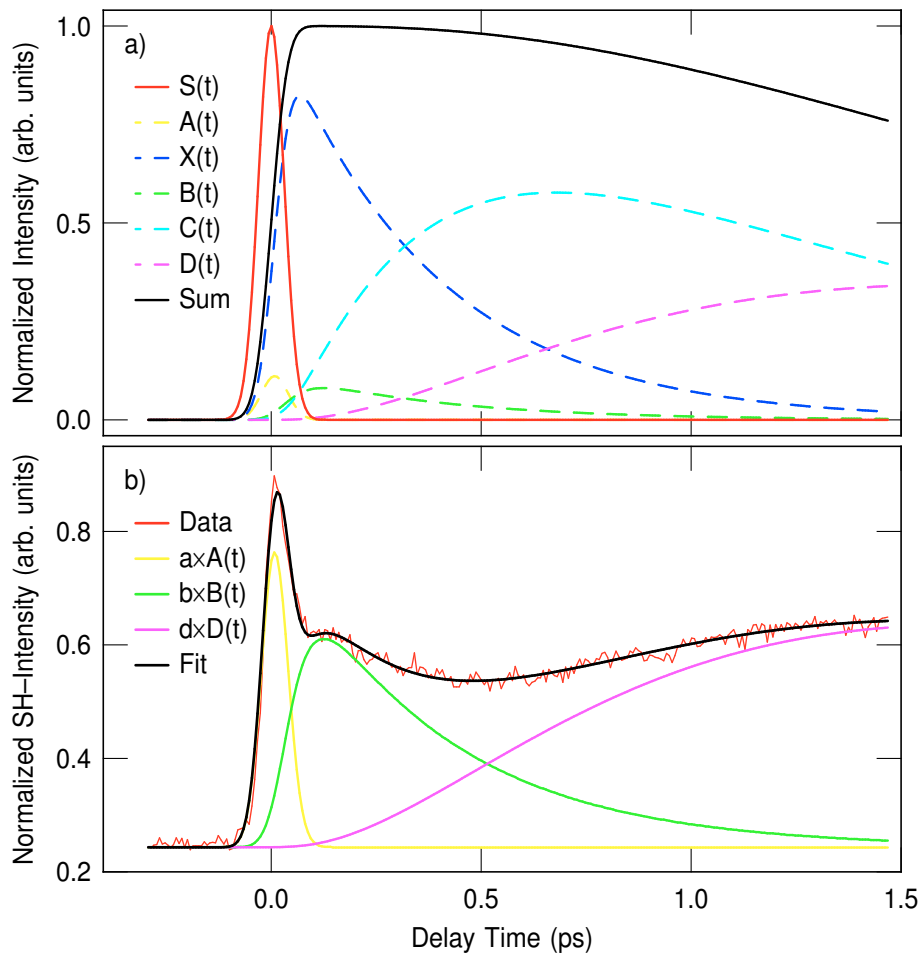


Abb. 5.10: a) Normierte Darstellung des zeitlichen Verhaltens der Zustände $A(t)$, $X(t)$, $B(t)$, $C(t)$, $D(t)$. Der Quellterm $S(t)$ ist ein Gauß-förmige Anregung, der eine Breite von 42 fs besitzt, was der experimentell bestimmten zeitlichen Breite des anregenden Laserimpulses entspricht. Die schwarze Kurve stellt die Summe der Lösungen der DGL dar. Diese steigt unter Einfluss der Quelle an und bleibt konstant bis die Zustände beginnen zu zerfallen. b) Intensitäten der Zustände skalieren mit a, b, c und d , die schwarze durchgezogene Linie stellt die beste Anpassung dar.

den Anteile als Funktion der Zeit nach der Anregung mit dem Quellterm dargestellt. Die schwarze durchgezogene Linie zeigt deutlich, dass die numerische Lösung des Systems gekoppelter DGLs aus Gleichung 5.8 eine sehr gute Anpassung mittels der Parameter a , b , d sowie η , η_2 , β , β_2 und γ erlaubt. Der Gauß-förmige Anregeimpuls besitzt eine Breite von 42 fs. Der Zeitnullpunkt wurde mittels des Signals aus dem Zwischenwinkel von Anrege- und Abfragestrahl ermittelt. Die Intensität I_0 wurde für alle folgenden Anpassungen gleich eins gesetzt. Damit entfällt ein weiterer Parameter, der jedoch bei der Änderung des Flusses, also der applizierten Leistung, wichtig wird. Die veränderte Anzahl an angeregten Zuständen wird berücksichtigt, indem man die ermittelten Parameter a , b und d durch die verwendete Leistung dividiert.

Analyse des transienten Signals bei der Variation der Leistung des Anregeimpulses

Das oben beschriebene Modell wurde nun verwendet, um vollständige Datensätze auszuwerten. Es wurde unter anderem die Probe FME0.97ML näher untersucht. Die Probe wurde ausführlich mittels der Rotationsanisotropie untersucht und zeigt ein starkes isotropes SH-Signal in der pP -Polarisationskombination, TEM-Bilder weisen auf eine sehr gute Qualität der Schicht sowie eine vergleichsweise abrupte Grenzfläche hin. Bei einer 0° -Probenstellung wurde in der s/pP -Konfiguration das transiente Signal als Funktion der Anregeintensität vermessen. Die Messungen wurden mit Hilfe des Systems gekoppelter DGLs angepasst, sie sind in Abb. 5.11 a) zusammen mit den besten Anpassungen als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls in normierter Form dargestellt. Bevor die Messung des transienten Signals beginnt, d. h. im *SlowScan* die Verzögerung variiert wird, wird das Signal bei negativen Verzögerungszeiten gemessen, bis der Sättigungsbereich erreicht ist. Die TRSHG-Messungen sind davon jedoch nicht beeinträchtigt, nur sollte diesem Drift vor Beginn der Messung Beachtung geschenkt werden. In den Teilen b) bis d) der Abb. 5.11 sind die jeweiligen normierten Anteile der ermittelten Anpassungsfunktionen dargestellt: Teil b) zeigt den vorderen Teil der Messung, die scharfe Signalspitze zu Zeiten $t \approx 0$, Teil c) stellt $b \times B(t)$ und der hintere Teil $d \times D(t)$ ist in d) aufgeführt. Das Normierungssignal, d. h. das Signal ohne Einfluss des Anregeimpulses zu negativen Zeiten, wird ebenfalls als Anpassungsparameter verwendet, hier aber nicht separat aufgeführt. Mit dem oben beschriebenen Modell wurde nun eine Anpassung vorgenommen und die Abhängigkeit der Anpassungsparameter von der Leistung untersucht. Wie bereits erwähnt, sind im Rahmen dieses Modells die Zustände $X(t)$, und $C(t)$ nichtstrahlende Zustände, die die Form des Signals beeinflussen, aber nicht zum Signal selbst beitragen; es gilt $c = 0$ und $x = 0$ für alle Messungen. Es bleiben die Skalierungsfaktoren der Differentialgleichungen a , b , d , sowie die Zerfallskonstanten η , η_2 , β , β_2 und γ . Die mit der Zahl zwei indizierten Zerfallsparameter gehören zu den nichtstrahlenden Zuständen. Sie gelten gleichzeitig als ein Maß für das Befüllen der

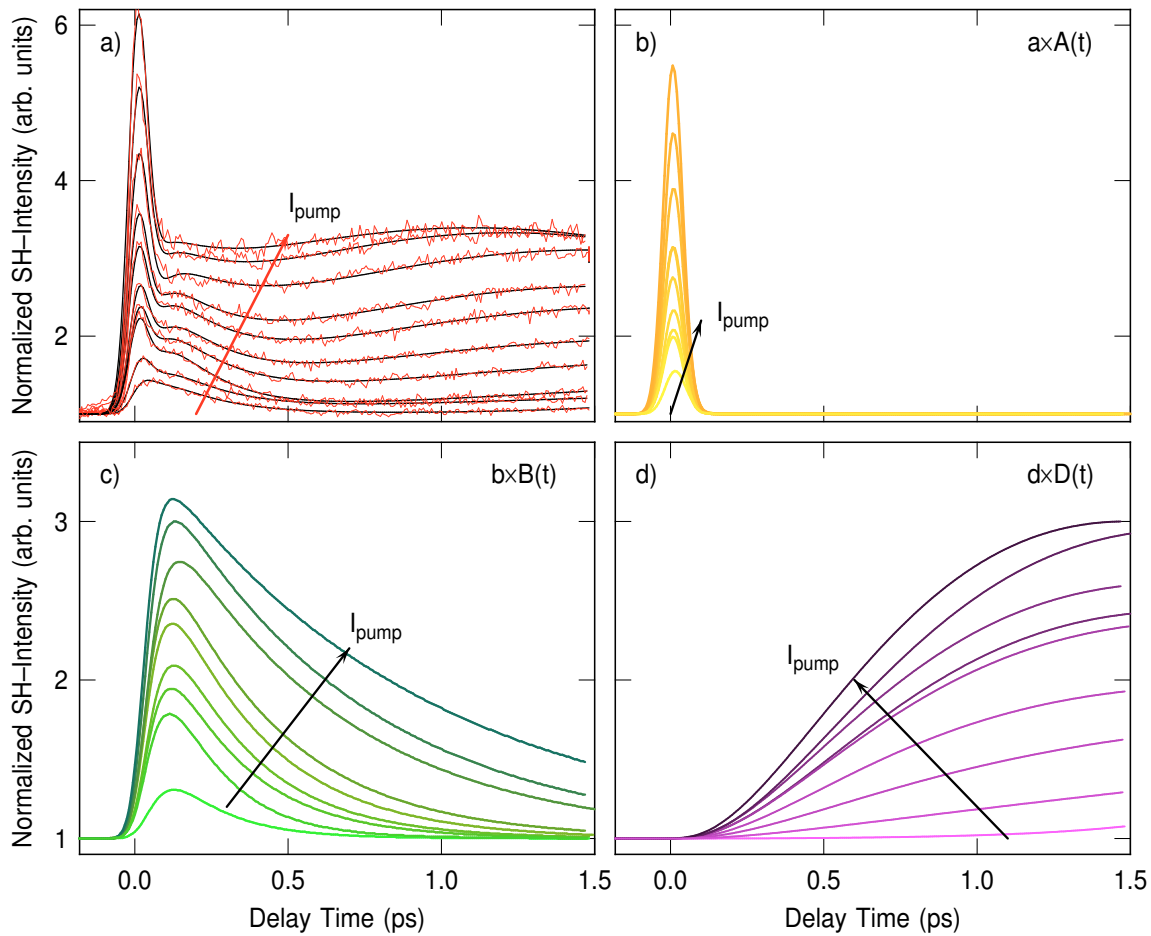


Abb. 5.11: a) SH-Signal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen einem Anrege- und einem Abfrageimpuls für verschiedene Anregeintensitäten. Das Signal wurde normiert. Zudem sind die besten Anpassungen der Messungen aufgetragen. b)-d) Extrahierte Teile der Anpassung als Funktion der Verzögerungszeit, jeweils als Schar der induzierten Leistung. Der Anstieg der Anregeintensität erfolgt entsprechend der Pfeilrichtung.

strahlenden Zustände. Da die Zeitskalen dieser beiden Prozesse jedoch sehr langsam ablaufen, verschwimmt somit die Eindeutigkeit der strahlenden Zuständen.

In Abb. 5.12 sind die Parameter a/P , b/P und d/P als Funktion der Anregeleistung dargestellt. Da für die Anpassung ein konstanter Quellterm, d.h. ein konstantes I_0 , verwendet wurde, werden die Parameter durch die jeweils verwendete Leistung des Anregeimpulses dividiert. Es wird jedoch im Weiteren von a , b und d gesprochen, obwohl diese Werte immer in der beschriebenen Form „normiert“ sind. Die Parameter zeigen deutlich unterschiedliche Abhängigkeiten von der Leistung auf. Während d nicht erkennbar von der Leistung abhängt, liegen bei den Parametern a und b Veränderungen mit der Leistung vor. Der Parameter a schwankt im Rahmen seines Fehlers um einen Mittelwert, es ist keine klare funktionale Abhängigkeit von der Leistung

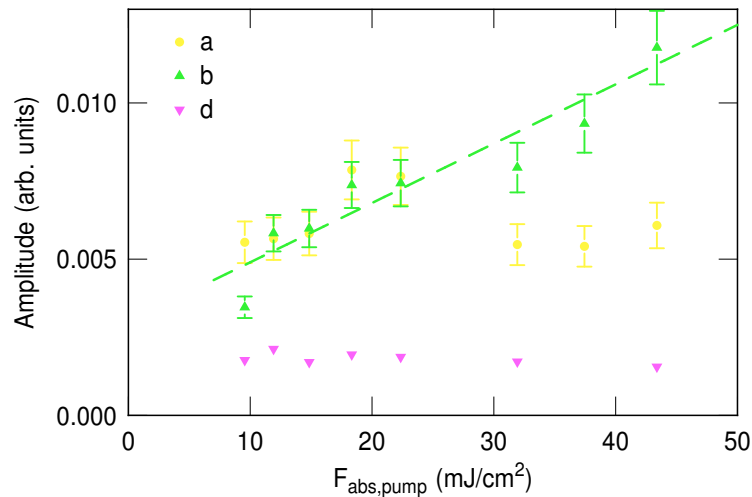


Abb. 5.12: Die Anpassungsparameter a , b und d als Funktion des absorbierten Flusses. Dabei wurden die gefundenen Werte durch die Leistung des Anregimpulses dividiert, da zum Anpassen der Messung die Quelle $S(t)$ mit einem konstanten I_0 verwendet wurde. Die gestrichelte Linie stellt eine lineare Anpassung des Parameters b dar.

zu erkennen. Anders der Parameter b , der Skalierungsfaktor der Funktion $B(t)$: hier ist ein deutlicher Anstieg des Parameters mit der Leistung zu erkennen. Eine lineare Anpassung beschreibt das funktionale Verhalten sehr gut.

Neben den Signalstärken, die durch die Vorfaktoren bestimmt werden, haben auch die Zerfallskonstanten eine große Bedeutung für die Interpretation der Messungen der zeitaufgelösten optischen Frequenzverdopplung. In Abb. 5.13 sind die aus den Zerfallskonstanten berechneten Zerfallszeiten als Funktion der Leistung dargestellt. Der obere Teil a) zeigt den Parameter η , die Zerfallszeit der Funktion $A(t)$, sowie den Parameter β , welcher der Zerfallszeit von $B(t)$ entspricht. Es ist wichtig festzuhalten, dass diese Zeiten auch gleichzeitig mit der Zeit des Befüllens des Zustandes $X(t)$ bzw. $C(t)$ zusammenhängt. Im Rahmen des Fehlers ist hier nur eine kleine Schwankung erkennbar. Die Zerfallszeiten der nichtstrahlenden Zustände $X(t)$ und $C(t)$ sind im unteren Teil der Abbildung aufgeführt. Sie sind vergleichsweise groß und dominieren sehr lange das Gesamtbild, wie in Abb. 5.10 deutlich zu erkennen ist. Demgegenüber sind die Zustände $A(t)$ und $B(t)$ eher von kurzen Zerfallszeiten geprägt. Im Diagramm 5.13 sind die Zerfallszeiten von $X(t)$, nämlich $1/\eta_2$, dargestellt, sie ändert sich nahezu linear mit der Leistung, was die lineare Anpassung verdeutlicht. Der Zerfall von $X(t)$ beschreibt gleichzeitig maßgeblich das Befüllen von $B(t)$, das Befüllen dieses strahlenden Zustandes hängt folglich von der Intensität des anregenden Laserimpulses ab. Je mehr Anregintensität verwendet wird, desto langsamer entleert sich der Zustand $X(t)$ und desto länger wird der Zustand $B(t)$ von diesem gefüllt und trägt zum Signalsanstieg bei, d.h. der vordere Verlauf hinter der ersten Signalspitze, sowie der Verlauf des Minimums bei ungefähr 500 fs ändert sich durch diese Zeit.

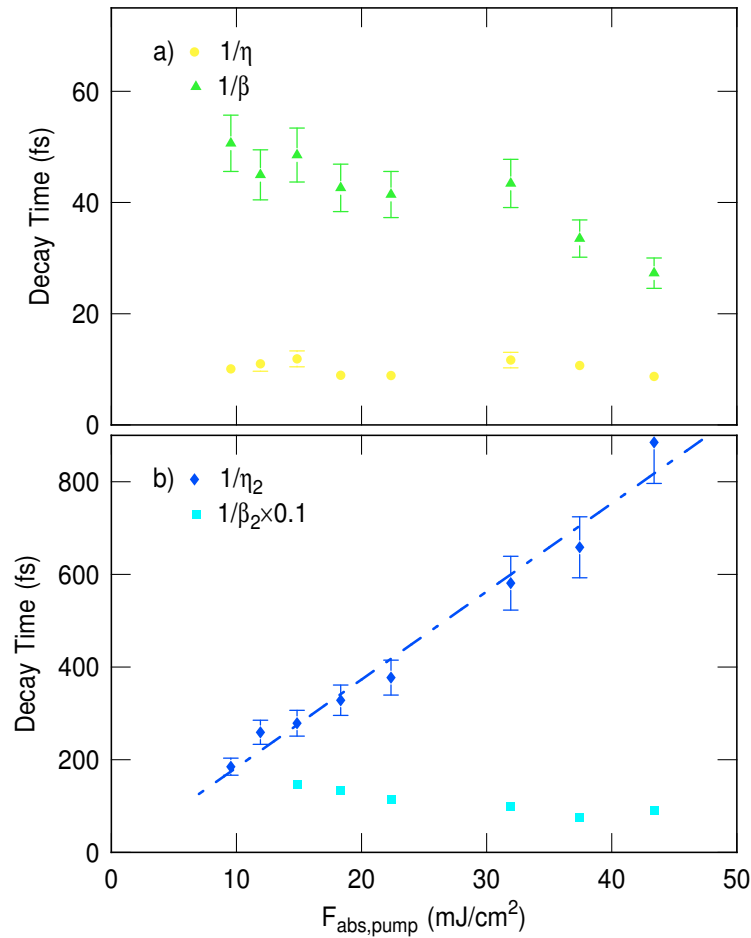


Abb. 5.13: Aus den Zerfallskonstanten berechnete Zerfallszeiten der einzelnen Zustände als Funktion des absorbierten Flusses. Teil a) zeigt die Zerfallszeit der Funktion $A(T)$ (scharfer Peak zu Zeiten $t = 0$), nämlich $1/\eta$, sowie die Zerfallszeit der Funktion $B(t)$, die durch $1/\beta$ gegeben ist. Im unteren Teil b) sind die aus η_2 und β_2 berechneten Zeiten dargestellt, dabei handelt es sich um die Zerfallszeiten der nicht zum Signal beitragenden Zustände $X(t)$ und $C(t)$. Die durchgezogene Linie stellt eine lineare Anpassung dar.

Analyse des transienten Signals für unterschiedliche Grenzflächen

Das vorgestellte Ratengleichungsmodell wurde ebenfalls verwendet, um die zeitaufgelösten SH-Messungen an den Proben FME0.83ML sowie FME0.83ML-LP (vgl. Abb. 5.5) mit denen der FME0.97ML-Probe (vgl. Abb. 5.4) quantitativ zu vergleichen. Dazu wurde die Anpassung derart durchgeführt, dass für gleiche verwendete Anregungsintensitäten gleiche Startwerte der Zerfallskonstanten für die Anpassung verwendet wurden. Auf die Darstellung aller Anpassungsfunktionen wird hier verzichtet, die Qualität der Anpassungen stimmt aber mit der aus dem vorangegangenen Absatz überein. Im Folgenden werden die gewonnenen Anpassungsparameter dargestellt.

Abbildung 5.14 zeigt die Anpassungsparameter als Übersicht: Es sind jeweils die

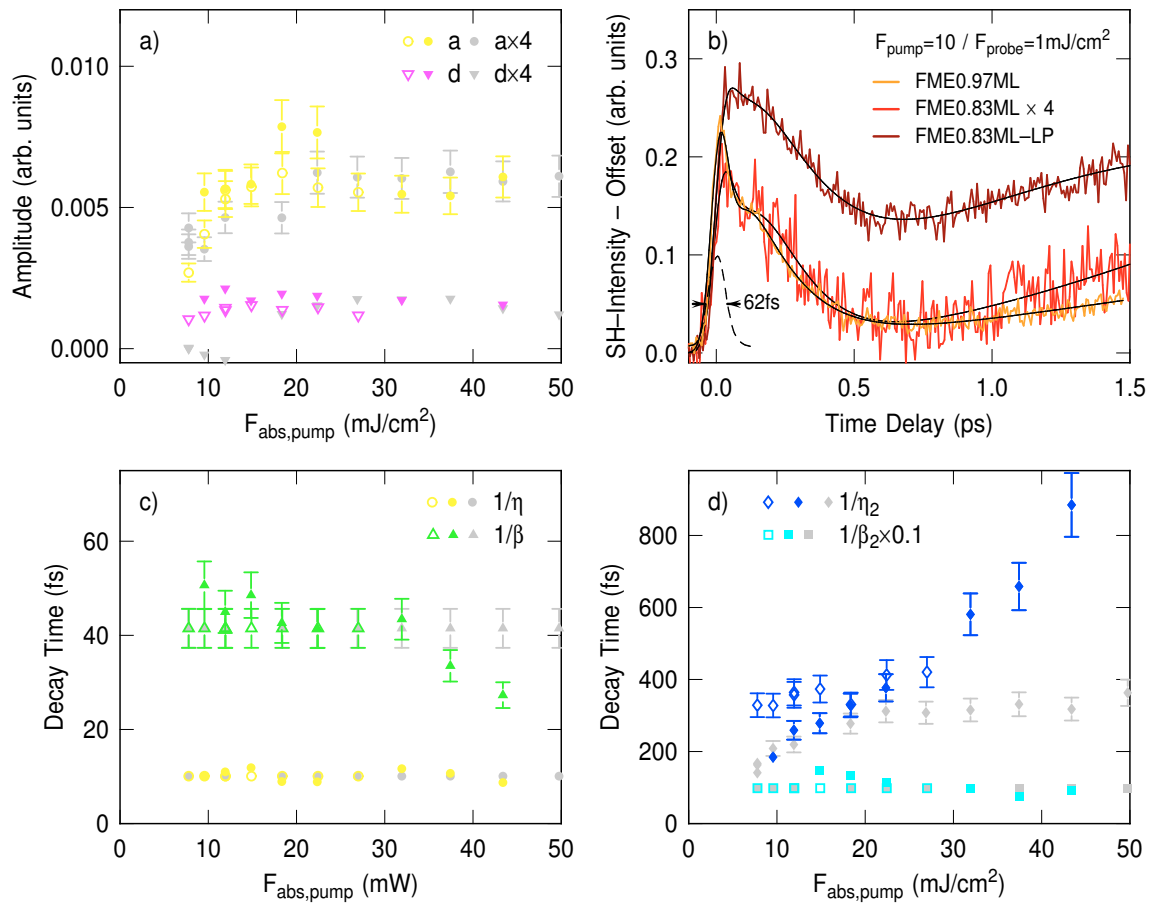


Abb. 5.14: Die Anpassungsparameter a , d , η , β , η_2 und β_2 der Proben FME0.83ML-LP (offene, bunte Symbole), FME0.97ML (gefüllte, bunte Symbole) und FME0.83ML (gefüllte, graue Symbole) für verschiedene Anregeintensitäten sind in Teil a), c) und d) jeweils entsprechend der Legende dargestellt. b) Darstellung beispielhafter Transienten der genannten Proben und deren beste Anpassung bei gleichen Anrege- und Abfrageintensitäten. Details sind dem Text zu entnehmen.

Anpassungsparameter der FME0.83ML-LP-Probe (offene, bunte Symbole), FME0.97ML-Probe (gefüllte, bunte Symbole) und der FME0.83ML-Probe (gefüllte, graue Symbole) im Vergleich dargestellt, dieser Symbolcode gilt für die Teile a), c) und d) der Abbildung. Die Zuordnung der Farben kann jeweils in der Legende und der Abbildungsunterschrift entnommen werden. Während a im Mittel anfangs einen Anstieg aufweist und dann zu großen Flüssen hin absättigt, ist d unbeeinflusst von der Leistung. Alle Parameter, welche die Signalintensität der dünneren FME0.83ML-Probe darstellen, sind um Faktor 4 kleiner als die restlichen Parameter. In Teil b) der Abb. 5.14 wird dies deutlich: sie zeigt die Transienten der drei Vergleichsproben mit gleicher eingestellter Leistung für Anrege- und Abfrageimpuls. Der Offset wurde jeweils abgezogen und das Signal der FME0.83ML-Probe um Faktor vier hochskaliert. Die Messungen

liegen mit geringen Abweichungen in nahezu allen Bereichen übereinander. Für diese niedrige Anregeintensität von 10 mJ/cm^2 unterscheidet sich die Transiente der FME0.83ML-LP Probe deutlich von den anderen beiden Messungen. Dies liegt jedoch nicht an denen in Abb. 5.14 a), c) und d) aufgeführten Parametern, denn diese stimmen in diesem Leistungsbereich im Rahmen der Fehler weitestgehend überein. Der Zusammenhang zwischen der Intensität des Anregeimpulses und der Amplitude des Anpassungsparameters bzw. der berechneten Zerfallszeit verhält sich für alle Proben ähnlich. Lediglich die Zerfallskonstante η_2 weist für die verschiedenen Proben Unterschiede auf. Der generelle Trend ist für alle Proben ansteigend. Jedoch steigt die FME0.83ML-LP-Probe mit einer geringeren Steigung an und die FME0.97ML-Probe geht ab einem Fluss von 20 mJ/cm^2 in Sättigung. Bis zu einer Leistung von 30 mJ/cm^2 sind jedoch auch diese Zeiten ähnlich. Bei den sehr hohen Intensitäten wurde jeweils knapp unter der Zerstörschwelle gearbeitet, weshalb diese Daten in der vorliegenden Diskussion weniger stark ins Gewicht fallen.

Der große Unterschied im transienten SH-Signal zwischen den untersuchten Proben hängt mit dem Verhalten des Signals des Zustandes $B(t)$, der durch den Parameter b im Ratengleichungsmodell gegeben ist, zusammen. Während bei den beiden Proben FME0.83ML und FME0.97ML eine deutlich ausgeprägte Spitze zu Verzögerungszeiten $t \approx 0$ sichtbar ist, ist diese bei der FME0.83ML-LP nur leicht erkennbar und wird durch eine hohe Intensität zu Zeiten zwischen $t = 0$ und $t = 500 \text{ fs}$ überstrahlt. Abbildung 5.15 zeigt nun den Parameter b , welcher die Intensität des Zustandes $B(t)$ beschreibt, als Funktion der verwendeten Anregeintensität

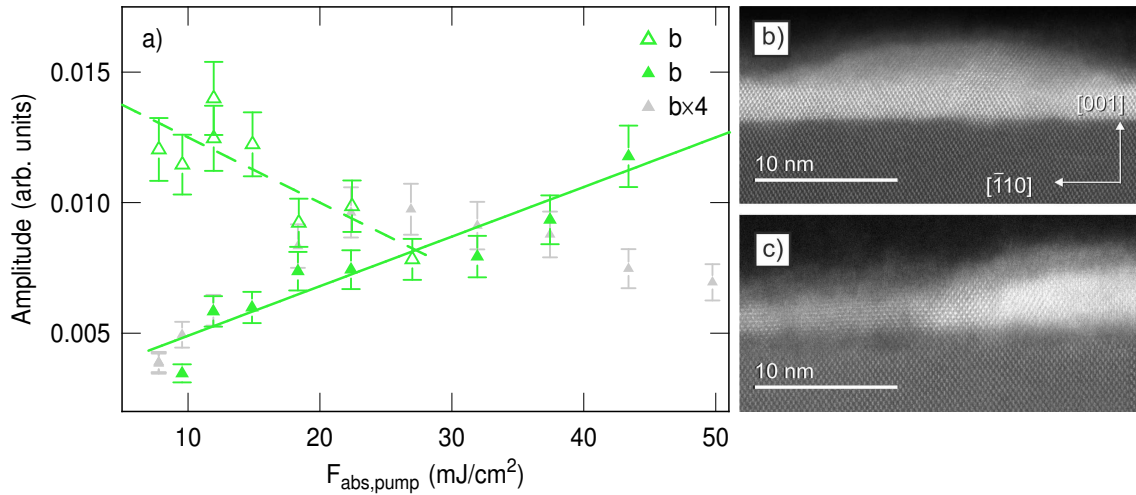


Abb. 5.15: In a) ist der normierte Anpassungsparameter b für die Proben FME0.83ML-LP (offenes, grünes Dreieck), FME0.97ML (gefülltes, grünes Dreieck) und FME0.83ML (gefülltes, graues Dreieck) als Funktion der induzierten Anregeintensität. Teil b) zeigt ein TEM-Bild der FME0.97ML-Probe, darunter in c) eine TEM-Aufnahme der FME0.83ML-LP-Probe [26].

dividiert durch die Leistung. Dabei sind zum Vergleich die Anpassungsparameter der drei FME-Proben gegenübergestellt. Auch hier unterscheiden sich die Parameter der FME0.97ML (grünes, gefülltes Dreieck) und FME0.83ML (graues, gefülltes Dreieck) um Faktor vier. Ein ansteigender Trend ist bei beiden Proben deutlich zu sehen und bei der FME0.97ML-Probe sehr ausgeprägt, die Datenpunkte liegen innerhalb des Fehlers auf der eingezeichneten Ausgleichsgeraden. Bei der FME0.83ML-Probe tritt ab ungefähr 30 mJ/cm^2 eine Art Sättigung ein. Der Parameter b der FME0.83ML-LP-Probe ist deutlich größer als die der Vergleichsproben; bei niedrigen Anregeflüssen ist b sogar bis zu Faktor 3 größer. Der offenkundigste Unterschied ist jedoch der Verlauf dieses Parameters. Mit steigender Anregeintensität fällt der Parameter b in erster Näherung linear ab. Die gestrichelte Linie stellt eine lineare Anpassung der Datenpunkte dar. Man erkennt, dass die Steigung der Anpassung nahezu der negativen Steigung der FME0.97ML-Anpassung entspricht. Der Anpassungsparameter b ist der einzige Parameter, welcher den deutlichsten Unterschied zwischen den untersuchten Proben aufweist. Ohne die genaue quantitative Analyse mittels des Modells wäre eine genaue Determinierung dieses Zusammenhangs nicht möglich gewesen.

Neben den TRSHG-Messungen wurden ebenfalls TEM-Messungen an diesen Proben durchgeführt. In Abb. 5.15 b) ist das TEM-Bild der FME0.97ML-Probe dargestellt (vgl. Kapitel 4), im Teil c) ist das TEM-Bild der FME0.83ML-LP-Probe abgebildet. Die Unterschiede innerhalb der TEM-Bilder sind deutlich: Während die obere Probe eine vergleichsweise abrupte Grenzfläche und eine wohl definierte Schicht aufweist, sieht sowohl die Grenzfläche als auch die Schichtqualität der Probe in c) zunächst qualitativ schlechter aus. An der Grenzfläche ist nur schwer eine atomare Auflösung einstellbar und die wolkenartige Struktur lässt auf Metalltropfen schließen. Der reduzierte TBP-Druck führt dazu, dass sich, wie zuvor diskutiert, Gallium-Tropfen an der Silizium-Schicht anlagern und Quellen für APD darstellen. Zudem ist die Schicht dünner und auch an der Oberfläche beeinträchtigen wolkenartige Strukturen die Qualität der Aufnahme.

Analyse des transienten Signals für die Variation der Polarisation des Anregimpulses

Im Kapitel 5.1 wurden neben der Abhängigkeit von der Anregeintensität auch die Variation des transienten SH-Signals mit der Polarisation des Anregeimpulses untersucht. Die in Abb. 5.9 gewählte Darstellung lässt den Schluss zu, dass das transiente Signal zu frühen Zeiten eine systematische Abhängigkeit von der Polarisation aufweist. Das vorgestellte Ratengleichungsmodell wurde verwendet, um quantitative Untersuchungen der Messungen vorzunehmen. Dabei wurde eine Einschränkung für die Daten vorgenommen. Wie in Abb. 5.8 deutlich zu erkennen ist, verhält sich der hintere Teil des Signals wie die Variation der transmittierten Leistung. Da d keine Abhängigkeit von der absorbierten Leistung aufweist, wird d mit der Leistung ska-

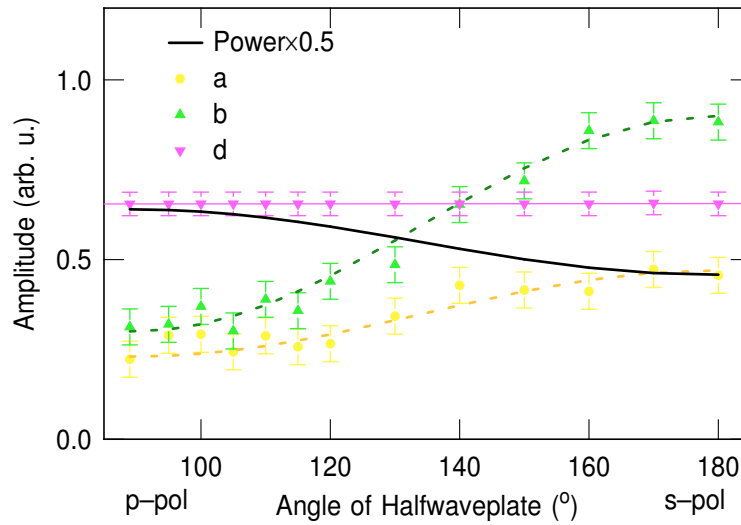


Abb. 5.16: Darstellung der gefundenen Anpassungsparameter als Funktion der verwendeten Polarisation des Anregeimpulses dividiert durch die transmittierte Leistung am jeweiligen Messpunkt die Polarisation variiert hier von p -Polarisation über Mischpolarisationen hin zur s -Polarisation. Die durchgezogene schwarze Linie stellt die Variation der Leistung als Funktion der Polarisation dar.

liert, die restlichen Parameter hingegen werden zur Anpassung völlig frei gewählt. Die gefundenen Anpassungsparameter für a , b sowie d sind in Abb. 5.16 dargestellt. Die Werte sind mit der jeweiligen Leistung skaliert, d.h. die Division durch die transmittierte Leistung bringt die reine Polarisationsabhängigkeit. Die gestrichelten Linien sollen lediglich den Verlauf der Datenpunkte begleiten. Sind die Parameter unabhängig von der Pumpintensität, so stellt diese Darstellung sofort die Abhängigkeit von der Polarisation des Anregeimpulses dar. Sobald aber ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Pumpintensität und dem Parameter besteht, muss dieser hier immer noch berücksichtigt werden (vgl. vorangegangener Abschnitt und Kapitel 5.1.2). In vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass b linear mit der Leistung ansteigt, während für a ein nahezu konstantes Verhalten gefunden wurde. Vergleichen wir nun die Werte der Anpassungsparameter mit der Variation der Leistung in diesem Bereich (schwarze Kurve), so wird deutlich, dass weder a noch b mit der Leistung ansteigen, sondern, dass die Polarisation des Anregeimpulses die Ursache für die Variation der Parameter sein muss. Wäre lediglich die Leistungsabhängigkeit abgebildet, so würden die Parameter der Leistung folgen, sie machen aber eine genau entgegengesetzte Bewegung.

5.3 Diskussion und elektronisches Anregungsschema

Die Daten zur zeitaufgelösten optischen Frequenzverdopplung werden hier zunächst qualitativ diskutiert. Anschließend wird ein Vorschlag für ein elektronisches Anregungsschema präsentiert, welches rein auf Grundlage der Messergebnisse und der Anpassungsparameter erarbeitet wurde.

Qualitative Analyse

Die Transienten der Heterostruktur unterscheiden sich deutlich von denen des Si-Wafers und des GaP-Wafers. Bei der Si/SiO₂-Grenzfläche führen die auftretenden kurzen Laserimpulse zu einer Anregung von Ladungsträgern ins Leitungsband, es kommt zu einem Abflachen der Bänder an der Oxidgrenzfläche. Eine Abnahme um 20% des SH-Signals auf Subpikosekundenzeitskala wird messbar; das Signal erholt sich auf der Pikosekundenzeitskala. Ein solches Verhalten wurde von Riffe *et al.* in der transienten linearen Reflektivität beobachtet [119]. Der Effekt wurde beispielsweise auch bei TiO₂ vermessen [74].

Der GaP-Wafer hingegen weist kein transientes SH-Signal auf. Bei einer indirekten Bandlücke von 2.26 eV ist über einen Einphotonenprozess der Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband nicht möglich. Damit kann es zu keiner Änderung des SH-Signals kommen, da im Wesentlichen keine Absorption stattfindet. Das transiente Signal, welches bei der Heterostruktur vermessen wird, entsteht demnach alleine aufgrund der Grenzfläche zwischen den beiden Halbleitern. Die beständige Form der Transienten bei der Variation der azimuthalen Orientierung unterstützt diese Hypothese, denn bei den dünnen Schichten GaP auf Si dominiert der isotrope Grenzflächenbeitrag (vgl. Kapitel 4.1). Es kommt zu einer Verstärkung dieses SH-Signals auf der Zeitskala der Anregung, die anschließend einen komplexen Zerfallsmechanismus durchläuft.

Die erste qualitative Analyse der Intensitätsabhängigkeit, wie sie in Abb. 5.4 b) durchgeführt wurde, liefert Ansätze für einen möglichen Anregungsprozess. Der initiale Signalanstieg ΔSHG wird linear mit der Anregeintensität größer, dieses Verhalten lässt die Vermutung auf ein transientes EFISH-Signal zu. Durch die räumliche Trennung von Ladungsträgern kann es zum Ausbilden eines Feldes kommen, welches zu einer Verstärkung der nichtlinearen Antwort führt. Je größer die Anregeintensität, desto mehr Ladungsträger werden getrennt, desto größer wird das Feld und demnach der EFISH-Signalanstieg. Ein Transfer von Ladungsträgern zwischen der GaP-Schicht und dem Si-Wafer könnte den initialen Anstieg erklären. Die Anpassung hat jedoch gezeigt, dass mehrere Zustände interagieren müssen, um die Abhängigkeit der Transienten zu beschreiben. Deshalb ist diese Art der Analyse nur ein erster Ansatz, der später quantitativ über das Ratengleichungsmodell ausgearbeitet wird.

Es sollen jedoch zuerst weitere Erklärungsansätze angesprochen werden: Eine dynamische Bandverbiegung kann einen Anstieg des transienten SH-Signals nicht beschreiben. Der Anregeimpuls kann mittels optischer Übergänge Elektronen-Loch-Paare erzeugen; dabei werden die Elektronen aufgrund der Bandverbiegung räumlich von den Löchern getrennt, was eine Veränderung der Bandverbiegung hervorruft. Das vorliegende Feld wird von den so erzeugten Raumladungszonen immer abgeschirmt, wodurch es zu einer Verkleinerung vorhandener EFISH-Beiträge kommt. Häufig wird der Abfall des Signals mit dem sogenannten *bandflattening*, dem Abflachen der Bänder erklärt. Die Relaxationsdynamik dieser Bandverbiegung läuft jedoch, je nach Materialsystem, auf bis zu Mikrosekundenzeitskala ab. Dies wurde für Si von Long und Mitarbeitern erstmal mittels Laser Anrege- und Synchrotron Abfrage-Technik gemessen und auch für andere Systeme untersucht [120–123]. Ein von einer dynamischen Bandverbiegung erzeugtes EFISH-Signal als alleinige Ursache für den Signalverlauf kann daher ausgeschlossen werden.

Bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen müssen auch Effekte der Selbstbeugung berücksichtigt werden. Dabei führt die Erzeugung des Polarisationsgitters an der Oberfläche der Probe zur Emission von Licht in alle Beugungsrichtungen. In den sogenannten Messungen zu transienten Gittern wird dieser Effekt ausgenutzt, um aus den unterschiedlichen Beugungsrichtungen spezielle Kenngrößen, wie Dephasierungszeiten der Ladungsträger, Energierelaxation und Diffusion zu extrahieren [9, 10, 124]. Ein solches gebeugtes Signal wird jedoch ausgeschlossen, wenn Anrege- und Abfragestrahl kreuzpolarisiert sind. Sollte die scharfe Signalspitze zu Zeiten $\Delta t \approx 0$ ein solches Selbstbeugungssignal sein, so würde die Intensität des Signals eine quadratische Abhängigkeit von der Leistung aufzeigen, dies ist jedoch nicht der Fall.

Die Si-Oberfläche wurde in der AG Höfer bereits mittels TRSHG untersucht und die Ergebnisse mit Resultaten aus der Zweiphotonen-Photoemission korreliert [10]. Dabei konnte im Speziellen die Dynamik angeregter Elektronen in Oberflächenbändern untersucht werden. Wird der Oberfläche Sauerstoff angeboten, ändert sich die Form der Transienten. Während natives Oxid kein transientes Signal aufweist, klappt das Signal bei einer mittleren Bedeckung um; das heißt bei einem Sauerstoffangebot von 1.6 L ist ein Anstieg zu erkennen. Die Ursache für diesen Umklappprozess wurde im Kapitel 2.2.5 erläutert. Durch eine Untersuchung des transienten Signals für unterschiedliche Schichtdicken können diese resonanten Prozesse näher beleuchtet und identifiziert werden, dazu sei auf Ref. [116] verwiesen.

Die hier gewonnenen Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit können mit der bestehenden Literatur diskutiert werden. Von Tisdale *et al.* wurde der Einfluss der Temperatur auf die Signalregeneration nach einem Ladungstransfer aus Nanopartikeln in das Substrat TiO_2 systematisch untersucht. Das Signal kehrte bei niedrigen Temperaturen schneller wieder zum Ausgangspunkt zurück, was für eine verminderte Streurrate mit Phononen beim Relaxationsprozess spricht. Die Relaxationsrate der Elektronen steigt in diesem Fall nämlich exponentiell an, weshalb bei hohen Temperaturen das

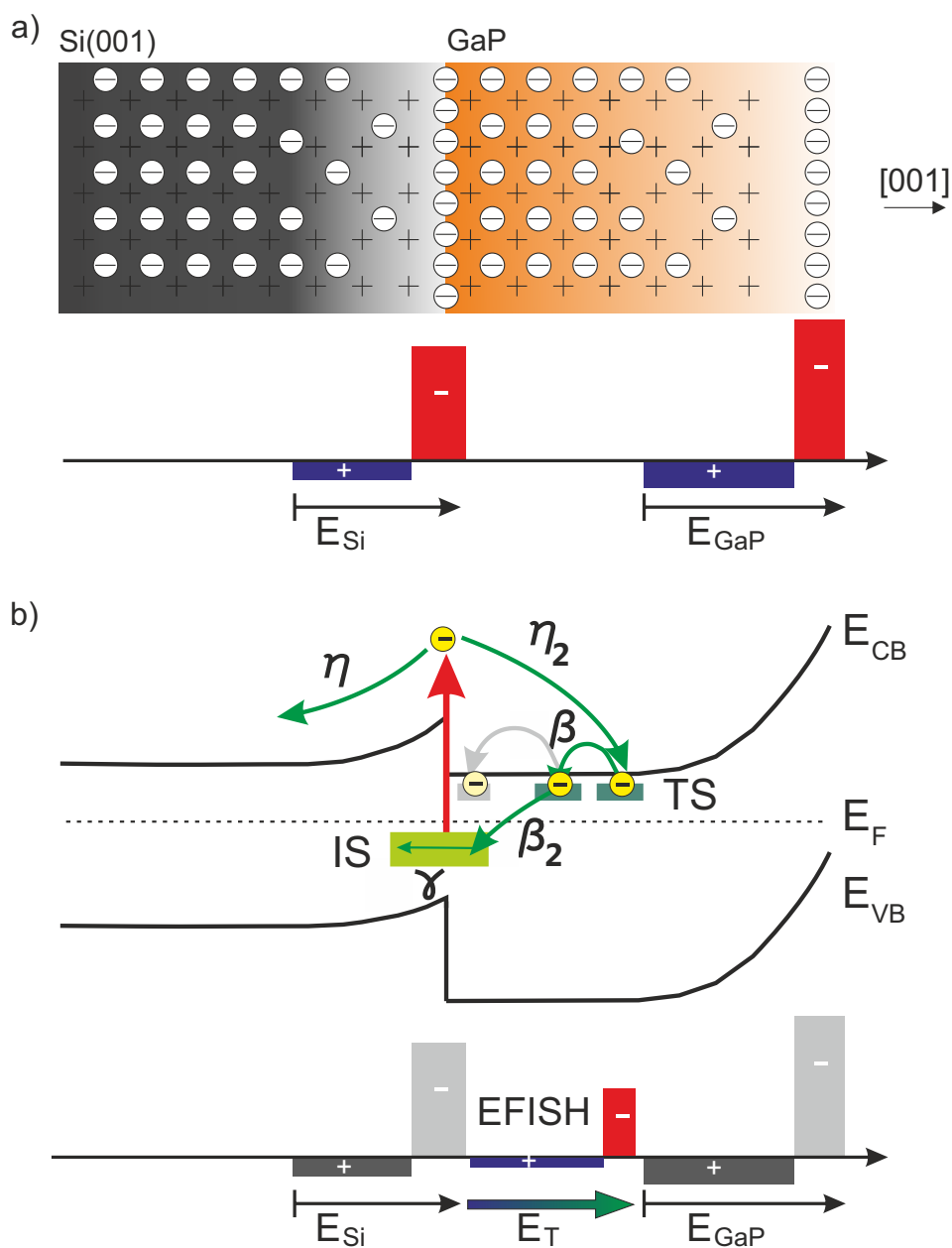
Abkühlen der heißen Elektronen mit dem Elektronen-Transfer zwischen Nanopartikel und Substrat konkurrieren kann. Zudem ist der Zerfall auf Pikosekundenzeitskala konsistent mit der Temperaturabhängigkeit der Elektronenmobilität im Substrat [11]. Sobald elektronische Prozesse die Zerfallsrate des SH-Signals dominieren, sollte eine klare Korrelation mit der Proben temperatur vorliegen. In der untersuchten Temperaturspanne sind jedoch keine starken Änderungen erkennbar. Der vordere Teil des transienten Signals, im Bereich bis zu 1.5 ps, ist unbeeinflusst von der Temperaturerhöhung. Dies legt den Schluss nahe, dass in diesem Verzögerungsbereich vor allem elektronische Prozesse dominieren. Die Messergebnisse deuten darauf hin, dass es bei größeren Verzögerungszeiten zu einer Veränderung der Dynamik mit der Temperatur kommt. Je höher die Proben temperatur, desto schneller steigt das Signal ab 500 fs wieder an. Durch eine Variation der Gittertemperatur kommt es zu einer Modifikation der beitragenden Zerfalls- und Anregekanäle. Die Temperaturdifferenz ist jedoch nicht groß genug und phononische Effekte werden bei tiefen Temperaturen deutlicher gedämpft, weshalb eine quantitative Analyse hier nicht sinnvoll erscheint.

Anregungsschema des Ladungstransfers

Die vielen Hinweise auf elektronische Prozesse, die zur Dynamik des transienten SH-Signals führen, sollen nun in Form eines Anregungsschemas diskutiert werden. Das verwendete Ratengleichungsmodell schafft es, die Daten mit nur geringen Abweichungen zu beschreiben. Es soll nun versucht werden eine Aussage über die mikroskopischen Vorgänge in der GaP/Si-Grenzfläche zu machen. Dabei sei hier erwähnt, dass als Grundlage für dieses Modell lediglich die gewonnenen Daten aus dem Anpassungsmodell dienen.

In den Arbeiten der Gruppe von Zhu wurde TRSHG besonders zur Untersuchung von Ladungstransfers zwischen unterschiedlichen Materialien verwendet [11–14]. Dabei wird in der Argumentation einer jeden Publikation die Wechselwirkung verschiedener Ladungstransferkanäle verwendet, welche unterschiedlichen Relaxationsprozessen unterliegen. Der Anstieg des SH-Signals nach der Anregung mit Fs-Impulsen wird immer dem Aufbau eines elektrischen Feldes aufgrund des Ladungstransfers senkrecht zur Grenzfläche zugesprochen. Die lineare Abhängigkeit des Signalanstiegs ΔSHG als Funktion der Anregeintensität wird dabei als Argument angebracht. Die beiden prominentesten Beispiele wurden im Kapitel 2.2.5 ausführlich erläutert [11, 14].

In Abb. 5.17 a) und b) sind, zur visuellen Verdeutlichung, eine wahrscheinliche Ladungsverteilung in GaP und Si dargestellt und die möglicherweise stattfindenden Anrege- und Zerfallsprozesse skizziert. Aufgrund von Oberflächenzuständen bildet sich eine Verarmungszone aus, die beweglichen Ladungsträger akkumulieren an der Oberfläche. Die positiven Ionen bleiben an ihren Gitterplätzen. Das Feld zeigt von den positiven Ionen in Richtung der an der GaP-Oberfläche akkumulierten Ladungen. Es ergibt sich die darunter aufgeführte statische Ladungsverteilung. In Abb. 5.17 b) sind



die Bandlücken der beiden Materialien GaP und Si eingezeichnet. Da keine Aussagen über die Angleichung der Bänder an der Grenzfläche dieser Heterostruktur getroffen werden können, wurde diese rein hypothetisch skizziert. Die Anpassung der Bandlücken hängt maßgeblich von der durch die Dotierung und Oberflächen- sowie Grenzflächenzuständen vorgegebenen Lage des Fermi-niveaus ab. Sowohl Substrat als auch

die GaP-Schicht sind nominell n-dotiert, was die dargestellte Krümmung der Bänder zur Folge hat. Aufgrund der Resultate mittels der zeitaufgelösten optischen Frequenzverdopplung können nun folgende Schlüsse gezogen werden: Die scharfe Signalspitze $A(t)$, die auf der Zeitskala des anregenden Laserimpulses, der Quelle $S(t)$, ansteigt, weist eine Dynamik auf, die einem direkten Übergang gleicht. Die Tatsache, dass hier hohe Anregeintensitäten verwendet wurden, bekräftigt dieses Argument. Denn bei hohen Intensitäten könnten generell auch Zweiphotonenprozesse dominant werden. Diese würden im SH-Signal jedoch eine quadratische Abhängigkeit von der Anregeintensität aufweisen. Es werden keine quadratischen Abhängigkeiten beobachtet. Sowohl im GaP als auch im Si ist kein direkter Übergang mittels 1.5 eV am Gammapunkt möglich, die jeweiligen Bandlücken sind zu groß. Gleiches gilt für die Bandlücke von GaP, die bei $E_{g,\text{GaP}} = 2.26$ eV liegt. Lediglich im Silizium könnte ein indirekter Übergang angeregt werden ($E_{g,\text{Si}} = 1.12$ eV). Hierzu wäre jedoch die Beteiligung eines Phonons nötig, um die Impulserhaltung zu erfüllen. Da das transiente Signal auf der kurzen Zeitskala jedoch nicht durch die Temperatur modifiziert wurde, ist die Assistenz von Phononen eher unwahrscheinlich. Eine Untersuchung bei tiefen Temperaturen könnte diese Vermutung noch weiter bekräftigen.

Neben der indirekten Anregung des Siliziums ist eine weitere Möglichkeit ein Grenzflächenzustand. Dieser Zustand entsteht nur, weil eine Grenzfläche zwischen dem GaP- und dem Si-Kristall vorliegt und Bindungen zwischen Si und Ga oder Si und P Atomen vorherrschen. Diese lokalen Bindungen führen zu neuen elektronischen Zuständen, sogenannten Grenzflächenzuständen, welche energetisch innerhalb der beiden Bandlücken liegen können [125] und eine große spektrale Breite besitzen. Ein solcher Zustand könnte innerhalb der Bandlücken, knapp unterhalb des Silizium Leitungsbandes liegen, er ist im Anregungsschema durch einen grünen Balken dargestellt. Für diesen Zustand gibt es keine experimentelle Evidenz durch spektroskopische Daten, alleine die TRSHG-Daten suggerieren einen solchen Grenzflächenzustand. Es könnte zu einer direkten Anregung von Elektronen aus diesem Grenzflächenzustand kommen. Damit würden die 1.5 eV des anregenden Laserfeldes ausreichen, um eine Verteilung an Elektronen in das Leitungsband anzuregen, wie in Abb. 5.17 b) skizziert ist. Die an der Grenzfläche erzeugten Elektronen würden einerseits das Potential der Bandverbiegung im Silizium spüren und innerhalb der Zeit $1/\eta$ instantan entlang des Potentials in den Siliziumfestkörper beschleunigt werden. Die scharfe Signalspitze relaxiert innerhalb der ersten 10 fs; mathematisch müsste dies im Ratengleichungsmodell angepasst werden, denn bisher wird davon ausgegangen, dass jegliche Anregung kaskadenartig relaxiert. Andererseits besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die angeregten Elektronen in die GaP-Schicht diffundieren. Dieser Prozess benötigt mehrere Hundert Femtosekunden und würde im vorgeschlagenen Modell mit der Zeit $1/\eta_2$ ablaufen. Die Elektronen bewegen sich so lange in der GaP-Schicht, bis sie von Ladungsfallen (engl.: *trap states*) eingefangen werden. Die Ladungsträger akkumulieren an diesen Fallen und bilden ein makroskopisches Feld, welches im unteren Bereich von

Abb. 5.17 b) skizziert ist. Ein zusätzliches elektrisches Feld entsteht. Da die Richtung der Felder mit den statischen Feldern der Bandanpassung übereinstimmt, kommt es zu einer Verstärkung des Gesamtfeldes. Dieses Feld wird im Ratengleichungsmodell durch den Zustand $B(t)$ beschrieben. Die Fallen könnten beispielsweise Defekte oder Antiphasengrenzen sein. Die Elektronen, die in den Fallen gefangen wurden, bewegen sich dann wieder in Richtung Grenzfläche, das Feld relaxiert zunächst mit β , um dann an der Grenzfläche wieder in den Grenzflächenzustand, den Grundzustand des angeregten Elektrons zu gehen. Die Zerfallskonstante γ beschreibt die Relaxation aus dem GaP-artigen Zustand in den Si-artigen Zustand mittels Elektron-Phononstreuung.

Mit steigender Intensität ändert sich die Zeit $1/\eta_2$, mit der die Ladungsträgerfallen befüllt werden können, linear. Rein phänomenologisch könnte folgende Argumentation gelten: Je mehr Ladungsfallen schon besetzt sind, desto weniger Ladungen können effizient eingefangen werden. Die Ladungen können länger diffundieren bevor sie eingefangen werden, damit läuft der Aufbau des Feldes langsamer ab. Liegen viele Ladungsfallen vor, so können Ladungen effizienter eingefangen werden. Das Feld wird größer, der EFISH-Beitrag, der in diesem Bild durch b skaliert ist, wächst an. Die Relaxationsprozesse des transienten Feldes sind unbeeinflusst von der Anzahl der Fallen. Die Lebensdauer in einer der Fallen und der Zerfall der Anregung in den Grundzustand läuft unabhängig davon ab. Es ist zusätzlich vorstellbar, dass ein große Anzahl an Ga-Tropfen an der Grenzfläche einen zusätzlichen Feldbeitrag generiert, der dem Feld der Ladungsfallen entgegenwirkt. Bei hohen Anregungsdichten gehen viele Ladungen schnell in die Ga-Tropfen, was zu einer Reduktion des EFISH-Beitrags, der durch b beschrieben wird, führt. Die zusätzlichen Fallen, welche durch Ga-Tropfen erzeugt werden, führen zu einer Umkehr der Feldrichtung. Dies ist ein Erklärungsansatz für die lineare Abnahme des Parameters b der Probe mit Ga-Tropfen.

Die Variation des transienten Signals mit der Polarisation der Anregung lässt ebenfalls die Vermutung zu, dass es sich um rein elektronische Prozesse handeln kann, bei denen ein möglicher optischer Übergang aufgrund von Auswahlregeln nicht erlaubt ist und es beispielsweise bei der Anregung mit p-polarisiertem Licht zu einer verminderten Anregung und dadurch zu einer geringeren SH-Ausbeute kommt. Mikroskopisch könnte auch ein Übergang in unterschiedliche Täler in der Bandstruktur Ursache für die differierenden Zerfallsmechanismen sein.

Die vorgestellten gekoppelten Prozesse sollen als eine mögliche mikroskopische Beschreibung dienen, um nach Anregung durch Fs-Impulse das angeregte Elektronensystem an der Grenzfläche von GaP/Si zu beschreiben. Das vorgestellte Anregungsschema ist lediglich ein erster Vorschlag. Weitere Messungen könnten Aufschluss über die Richtigkeit dieser Annahmen geben: Spektroskopische Information ist unabdingbar, um Existenz des Grenzflächenzustandes zu verifizieren. Das Anlegen eines DC-elektrischen Feldes kann eine Modifikation der Bandverbiegung hervorrufen und den Einfluss des statischen EFISH-Beitrags kompensieren, genauso wie eine veränderte Dotierung. Messungen bei tiefen Temperaturen würden bei phononenassistierten Pro-

zessen Rückschlüsse über die Relaxationsprozesse liefern. Eine Anregung mit deutlich anderen Wellenlängen sollte diesen direkten Übergang nicht ermöglichen und eine andere Dynamik des Signals hervorrufen.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die experimentellen Ergebnisse der zeitaufgelösten optischen Frequenzverdopplung vorgestellt. Dabei wurden die Transienten unterschiedlicher Proben in Abhängigkeit der azimuthalen Orientierung der Probe, der Intensität sowie der Polarisation des Anregeimpulses und der Probentemperatur näher untersucht. Die Darstellung der systematisch durchgeführten Messungen stand dabei im Vordergrund.

Die Transienten der unterschiedlich dünnen Proben weisen aufgrund des starken Grenzflächensignals keine Abhängigkeit von der azimuthalen Orientierung auf. Bei einer 65 nm dicken Schicht GaP auf Silizium kann, trotz des starken Festkörperbeitrags des GaP-Kristalls, bei einer Kristallorientierung entlang der [110]-Richtung ein transientes Signal gemessen werden. In allen diskutierten Messungen wird ein vom Anregeimpuls stark modifiziertes Grenzflächensignal gemessen, welches, je nach Beschaffenheit der Grenzfläche, aus unterschiedlichen Beiträgen zusammengesetzt ist. Mittels eines Rattengleichungsmodells wurden die Daten quantitativ analysiert. Die Anwesenheit von Ga-Tropfen an der Grenzfläche, welche in TEM-Bildern beobachtet werden, modifiziert gezielt einen Beitrag des SH-Signals deutlich, sowohl in der Intensität als auch in der Dynamik.

Die Form der Transienten wurde im Allgemeinen in die bekannte Literatur eingeordnet, und mit Hilfe eines mikroskopischen Modells wurde versucht mögliche elektronische Vorgänge an der Grenzfläche zu beschreiben. Dabei lässt die Abhängigkeit verschiedener Anpassungsparameter von der Intensität des Anregeimpulses den Schluss auf einen Ladungstransfer zu. Es kann in Erwägung gezogen werden, dass eine direkte Anregung von Ladungsträgern aus möglichen Grenzflächenzuständen in das Leitungsband der Heterostruktur erfolgt. Die Ladungen werden räumlich separiert, es kommt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes senkrecht zur Grenzfläche. Dieses Feld liefert einen sogenannten EFISH-Beitrag, der eine deutliche Signalerhöhung herbeiführt. Die angeregten Elektronen zerfallen über eine Kaskade von Zuständen wieder zurück in ihren Grundzustand, das transiente elektrische Feld relaxiert.

Die genaue Verifikation dieses Modells erfordert jedoch weitere Messungen, und ein theoretisches mikroskopisches Modell könnte weitere Aufschlüsse über die Vorgänge in der GaP/Si(001) Grenzfläche geben. Ebenfalls kann die Modifikation der Substrateigenschaften, beispielsweise durch eine gezielte Dotierung, dazu beitragen, die genaue Herkunft des transienten Signals zu erklären. Anders als im vorangegangenen Kapitel wurde der Einfluss von Antiphasengrenzen auf die elektronische Struktur zunächst

vernachlässigt, aber auch hier sollte eine systematische Untersuchung Aufschluss über deren Beitrag zur Dynamik des SH-Signals liefern.

Kapitel 6

Kohärente Phononenspektroskopie an GaP und der GaP/Si(001)-Grenzfläche

Das letzte Kapitel befasst sich mit der kohärenten Phononenspektroskopie. Es werden zunächst die Ergebnisse des GaP-Wafers näher beleuchtet und anschließend die von der Grenzfläche GaP/Si(001) gewonnenen Daten präsentiert. Dabei wurde sowohl die Anregeintensität als auch die Polarisierung des Anregeimpulses systematisch variiert. Es folgt eine Diskussion der Daten über den Vergleich mit dem GaP-Wafer.

6.1 Transiente Reflektivität

Die in diesem Kapitel präsentierten Daten wurden ausnahmslos in Zusammenarbeit mit K. Ishioka, Ph. D. (National Institute for Materials Science, NIMS, Tsukuba, Japan) sowie Prof. H. Petek, Ph. D. (University of Pittsburgh, USA) im *laboratory of ultrafast dynamics* an der *University of Pittsburgh* aufgenommen. Details zum verwendeten Laser, sowie dem optischen Aufbau sind deshalb in Anhang A.1 sowie der angegebenen Referenz zu entnehmen [126]. Es sei hier nur kurz das Prinzip erläutert: 10 fs-Laserimpulse bei einer Repetitionsrate von 80 MHz und einer Zentralwellenlänge von 400 nm (3.1 eV) werden verwendet, um kohärente Gitterschwingungen im Kristall zu erzeugen. Wie in Abb. 6.1 a) skizziert, wird mit einem zeitlich verzögerten Abfrageimpuls gleicher Wellenlänge die Änderung der Reflektivität in der Zeitdomäne detektiert. Die linear polarisierten Anrege- und Abfrageimpulse treffen unter einem Winkel von 15° respektive 7° zur Oberflächennormale auf die Probe. Unter diesem nahezu senkrechten Einfall von Anrege- und Abfrageimpuls ist bei (001)-Kristallorientierungen eine Detektion longitudinaler Schwingungen, den sogenannten longitudinal optischen Phononen (engl.: *longitudinal optical*, LO), möglich, jedoch nicht der transversalen Schwingungen (engl.: *transversal optical*, TO), wie später deutlich werden wird. Die maximal verwendeten Anregeintensitäten sind geringer als bei den SHG-Experimenten und liegen zwischen $0.044\text{--}0.55\text{ mJ/cm}^2$, was einer angeregten Ladungsträgerdichte von $\approx 6 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ in GaP entspricht. Die vom Anregeimpuls induzierten Änderungen der Reflektivität werden dann im sogenannten elektro-optischen (engl.: *electro-optic*, EO) Aufbau detektiert; dazu wird die Differenz zwischen vertikal

(V) und horizontal (H) polarisiertem Anteil des reflektierten Abfragestrahls detektiert ($\Delta R_{EO} = \Delta R_H - \Delta R_V$). Das Signal wird mit einem 12 bit-Oszilloskop akkumuliert und gemittelt, während die Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragestrahl permanent mit 20 Hz abgefahren wird. Es können Änderungen im Bereich von $\Delta R \approx 10^{-8}$ detektiert werden.

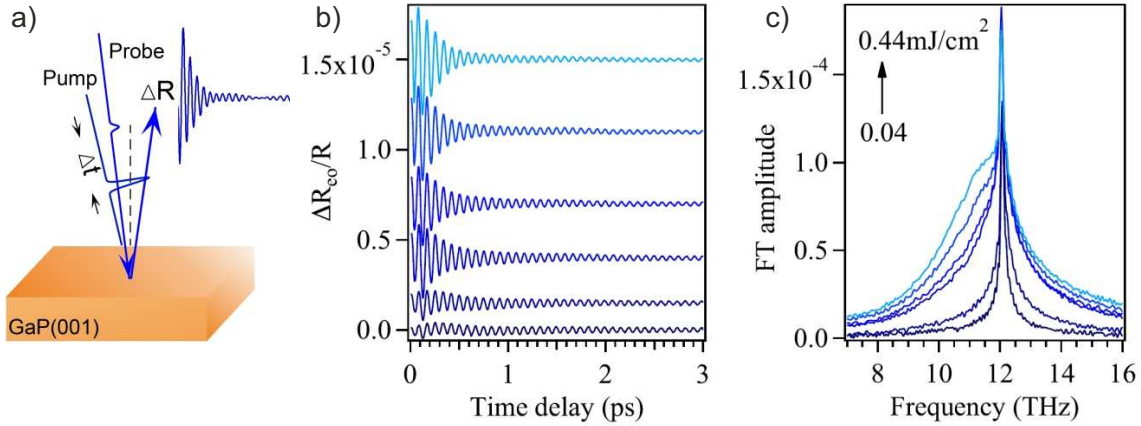


Abb. 6.1: a) Skizze des experimentellen Aufbaus. b) Der oszillierende Anteil der Änderung der Reflektivität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls für einen GaP-Wafer bei verschiedenen Anregeintensitäten. Die Kurven wurden zur Wahrung der Übersichtlichkeit vertikal zueinander verschoben. c) Fouriertransformierte des oszillierenden Signals im relevanten THz-Frequenzbereich.

Abbildung 6.1 b) zeigt die Reflektivität des GaP-Wafers als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls für verschiedene Anregeintensitäten im Bereich von 0.04 bis 0.44 mJ/cm^{-2} . Der GaP-Wafer ist mit einer Dichte von $n = 8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ Si-Atomen dotiert. Die präsentierten Daten zeigen nur den oszillierenden Anteil; auch bei der linearen Reflektivität gibt es einen schnellen transienten Anteil des Signals, der auf elektronische Prozesse zurückgeführt wird. Dieser Anteil ist jedoch zur Untersuchung der phononischen Eigenschaften nicht von Belang und wird deshalb vom Gesamtsignal subtrahiert. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die bloße Signaloszillation untersucht und charakterisiert. Im vorderen Bereich der dargestellten Transienten ist ein schnell dephasierender Schwingungsanteil zu erkennen, wohingegen zu späteren Zeiten, selbst nach 3 ps, noch ein schnell oszillierender Anteil erkennbar ist. Durch die Fourieranalyse wird anschaulich sofort erkennbar, welche Frequenzen an der Oszillation beteiligt sind. Teil c) der Abb. 6.1 zeigt die Spektren für den GaP-Wafer. Eine scharfe Frequenzsignatur ist bei 12.1 THz zu erkennen und bei steigender Anregeintensität wird eine zweite stark verbreiterte Frequenzerhöhung sichtbar. In Ref. [127] werden die für n-dotiertes GaP gewonnenen Daten mit denen für p-dotiertes verglichen und ebenfalls die Energie auf 1.5 eV, in den nicht-resonanten Bereich, abgesenkt; Details sind ebenda zu entnehmen.

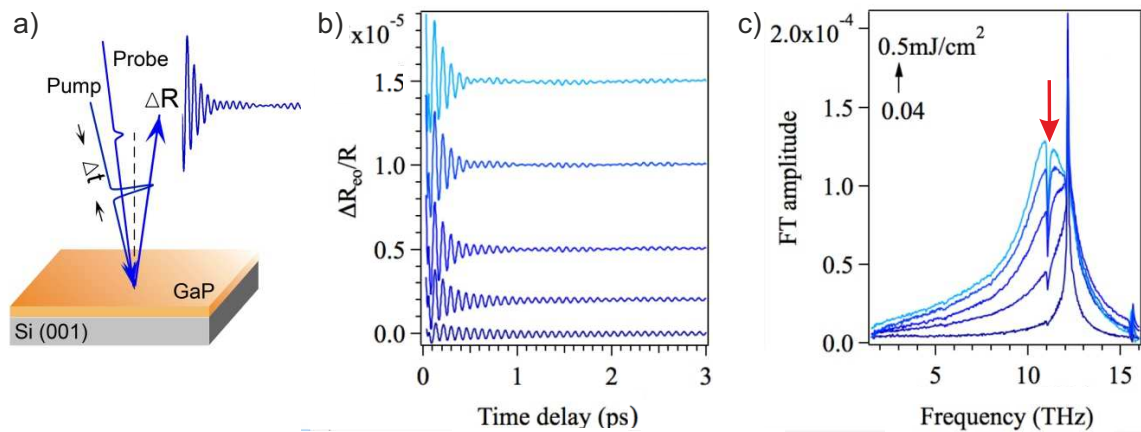


Abb. 6.2: a) Skizze des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der Heterostruktur b) Der oszillierende Anteil der Änderung der Reflektivität als Funktion der Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls für einen 65 nm dicke Schicht GaP auf Si bei verschiedenen Anregeintensitäten, die Kurven wurden zur Wahrung der Übersichtlichkeit vertikal zueinander verschoben. c) Fouriertransformierte des oszillierenden Signals im relevanten THz-Frequenzbereich. Durch den roten Pfeil markiert eine Signatur, welche in dieser experimentellen Geometrie weder vom GaP- noch vom Si-Festkörper bekannt ist.

Die Messergebnisse für eine 65 nm dicke Schicht GaP auf Si(001) sind in Abb. 6.2 zusammenfassend dargestellt. Es handelt sich dabei um die in Tab. A.3 aufgeführte Probe #16009. Auch hier ist in b) der oszillierende Anteil der transienten Reflektivität für verschiedene Anregeintensitäten vertikal verschoben dargestellt. Die absolute Änderung der Reflektivität ist vergleichbar mit der des GaP-Wafers. Ähnlich wie beim GaP-Wafer überwiegt zu frühen Zeiten ein schnell dephasierender Anteil das Signal, er ist bereits nach weniger als einer Pikosekunde abgeklungen. Es folgt ein langlebiges Signal, welches von einer Schwebung dominiert ist. Demnach müssen mindestens zwei Schwingungsfrequenzen mit relativ kleiner Differenzfrequenz vorliegen, welche nach dem dargestellten Zeitraum noch nicht dephasiert sind. Die Fouriertransformation des oszillierenden Signals bestätigt diese Beobachtung: Es sind insgesamt sogar drei scharfe Linienformen zu erkennen. Die scharfe Erhöhung (engl.: *peak*) bei 12.1 THz und bei 15.6 THz sowie der starke Einbruch (engl.: *dip*) bei 11.0 THz interagieren als langlebige Oszillationen in der Zeitdomäne. Zudem ist eine breite Signalerhöhung zu sehen, deren Stärke mit steigender Anregeintensität in beiden Darstellungen deutlich erkennbar zunimmt. Die breite Mode führt zu einem Überdämpfen der scharfen Linie bei 11.0 THz, was zu einem *dip* anstelle eines *peaks* führt. Wird die Fouriertransformation gezielt erst nach ungefähr einer Pikosekunde Verzögerungszeit gestartet, so ist die Mode wieder als *peak* sichtbar. Die scharfe Spitze bei 12.1 THz sowie das breite Feature sind aus den vorangegangenen Messungen bekannt. Zudem sei vorweggenommen, dass die Schwingung mit 15.6 THz dem Siliziumkristall zugeordnet werden kann. Die Signaloszillation mit der Frequenz 11.0 THz ist im Spektrum durch einen roten

Pfeil markiert. Sie ist in dieser experimentellen Anordnung weder vom GaP noch vom Si-Festkörper bekannt, und entsteht alleine aufgrund der Heterogrenzfläche zwischen GaP und Si. Die Herkunft dieser Mode wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Neben der Anregintensität wurde auch die Polarisierung des Anregimpulses systematisch variiert. Dabei wird deutlich, dass es Polarisierungseinstellungen gibt, bei denen manche Signaturen verschwinden. Wie im kommenden Abschnitt diskutiert wird, ermöglicht diese systematische Variation den Zugang zum zugrunde liegenden Generationsmechanismus der kohärenten Schwingung. Auf eine Darstellung der Messungen wird hier verzichtet, weil sie im Wesentlichen keinen Mehrwert zu den oben gezeigten Daten liefern. In der Zeitdomäne sind nur schwer Änderungen zu erkennen, deutliche Variationen werden erst beim Anpassen der Daten und dem Aufführen der Anpassungsparameter erkennbar.

6.2 Diskussion

In Kapitel 2.3 wurde für die Anregungsmechanismen kohärenter Gitterschwingungen zwischen dem resonanten und dem nichtresonanten Fall unterschieden. Die Anregung kann im Grundzustand sowie im angeregten atomaren Zustand erfolgen. Die Schwingung der Atome des Gitters um ihre Ruhelage verändert die geometrische und elektronische Struktur des Kristalls und damit die optischen Eigenschaften. Damit ändern die Phononen die Messgröße R , die Reflektivität, auf indirekte Art und Weise: Im Bild des Halbleiters führt eine Ausdehnung des Gitters zu schmaleren Bändern und einer verkleinerten Energielücke. Bei der kohärenten Gitterschwingung ändern sich infolgedessen periodisch die dielektrischen Eigenschaften. Die sich periodisch ändernde Reflektivität kann dann durch eine Summe gedämpfter harmonischer Oszillatoren beschrieben werden. Jede einzelne durch den Laserimpuls erzeugte Komponente des oszillierenden Signals kann durch

$$Q(t) \propto \frac{\Delta R_{\text{osc}}}{R} = A_0 \exp(-\Gamma_0 t) \sin(\omega_0 t + \delta) \quad (6.1)$$

beschrieben werden. Dabei ist Γ_0 die Dephasierungszeit, ω_0 die Frequenz, die von der angeregten Photoelektronendichte unabhängig ist, δ beschreibt die Phase und A_0 die Amplitude der Schwingung; diese Parameter werden für die Ermittlung der optimalen Anpassung variiert. Unter hohen Anregungsdichten im Bereich mJ/cm^2 ist es möglich, dass die Frequenz eine Zeitabhängigkeit, einen sogenannten *chirp*, aufweist [128], dann gilt $\omega = \omega_0 + \alpha t$. Die oben aufgelistete Dephasierung meint den Verlust der Kohärenz, das heißt die anfängliche Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Oszillatoren geht verloren. Quantenmechanisch bedeutet das, dass die Beziehung zwischen n -tem und m -ten Zustand in einer charakteristischen T_2 -Zeit verschwindet. Zu dieser Zeit tragen zwei unterschiedliche Prozesse bei, der Besetzungszustand T_1 und die *echte*

Dephasierung T_2^* (engl.: *pure dephasing*):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (6.2)$$

Beim Besetzungszerrfall fließt Vibrationsenergie in verfügbare freie Freiheitsgrade, dies kann über inelastische Stöße mit Festkörperphononen oder Relaxation über Elektronen-Loch-Paar Bildung geschehen. Letzterer Prozess ist im Falle von Halbleitern aufgrund der großen Bandlücke unwahrscheinlich. Von echter Dephasierung spricht man, wenn die Phase aufgrund von elastischen Stößen mit Festkörperphononen verloren geht. Während der Stoßzeit propagiert der Oszillator ungedämpft, am Anfang und Ende dieses Intervalls kommt es jedoch zu einer Phasenverschiebung, die zur Dämpfung der Phaseninformation führt. Ist ebendiese Mode anharmonisch an niederfrequenteren Moden gekoppelt, so führt diese Kopplung zu einer Fluktuation der Frequenz und damit auch zu einer echten Dephasierung. Die Spektroskopie in der Zeit- sowie der Frequenzdomäne liefert einen Zugang zur diesen beiden Relaxationsprozessen, jedoch ist eine Unterscheidung der beiden Prozesse schwierig. Beim Zerfall kohärenter Phononen vieler Kristalle dominiert der Besetzungszerrfall gegenüber der echten Dephasierung [129].

Mit der Spektroskopie in der Zeitdomäne kann unter Anregung mit Laserimpulsen einer zeitlichen Breite von Δt , für die $T_2 < \Delta t < T_1$ gilt, der Abfrageimpuls sofort den Besetzungszerrfall wiedergeben. Durch die kohärente Anregung ist es zudem möglich die Dephasierungszeit T_2 als auch die Anfangsphase ϕ zu bestimmen. Dieser direkte Zugang bleibt in der Frequenzdomäne verwahrt: Die T_2 -Zeit wird bei der IR-Spektroskopie zwar über die Linienform bestimmt. Jedoch ist eine Unterscheidung der Relaxationsprozesse erst mittels temperaturabhängiger, und - bei Adsorbatschwingungen - mittels bedeckungsabhängiger, Messungen möglich. Deshalb ist es sinnvoll die Anpassung der gewonnen Daten in der Zeitdomäne vorzunehmen und die Fouriertransformierte nur als erste Übersicht zu verwenden. Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Daten werden mit der oben beschriebenen Summe der gedämpften harmonischen Schwingungen angepasst. Die Anpassungsparameter liefern Informationen über den zugrunde liegenden Generationsmechanismus und ermöglichen eine detaillierte Analyse der Relaxationsprozesse. Die Ergebnisse der Anpassung werden nun für den GaP-Wafer und die Heteroschicht GaP/Si(001) präsentiert und diskutiert.

6.2.1 Phononen im Galliumphosphid Festkörper

Eine Anregung des GaP-Festkörpers mit 3.1 eV ist, bei einer indirekten Bandlücke von 2.26 eV und einer direkten von 2.78 eV, immer direkter Natur, weshalb hier von der resonanten Anregung gesprochen wird (vgl. mit Abb. 6.3 a)); bei der Anregung mit 800 nm, d.h. 1.5 eV, spricht man von der nichtresonanten Anregung. Die effektive Abfragetiefe, das heißt die Hälfte der Eindringtiefe, beträgt in GaP für 400 nm $1/2\alpha =$

58nm [130]. Beim Vergleich mit der Verarmungszone (engl.: *depletion layer*, DL), die durch die Dotierung von $n = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ an der Oberfläche entsteht ($d_{\text{DL}} = 87 \text{ nm}$) wird deutlich, dass lediglich ein Abfragen in der Verarmungszone stattfindet. In Abb. 6.3 b) ist eine solche Bandverbiegung an der Oberfläche skizziert.

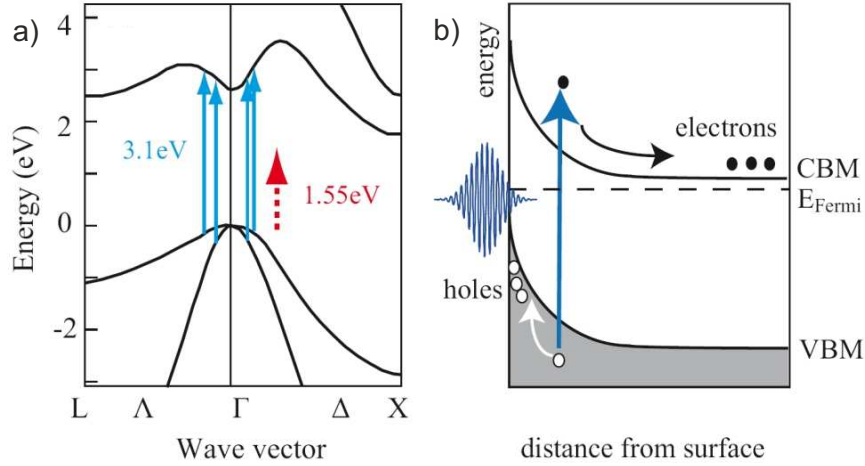


Abb. 6.3: a) Bandstruktur von GaP am Γ -Punkt [131]. Die mittels 3.1 eV generierten direkten Übergänge sind durch blaue Pfeile angedeutet. Zudem ist auch der nicht-resonante Fall bei einer Anregung mit 1.5 eV eingezeichnet. b) Schematisches Energiediagramm einer n-dotierten Halbleiteroberfläche [127]. Das Leitungsbandminimum (CBM), das Valenzbandminimum (VBM) und die Fermienergie (E_{Fermi}) sind eingetragen. Durch die Anregung mit Fs-Impulsen werden Ladungsträger ins Leitungsband gehoben, die erzeugten Löcher akkumulieren an der Oberfläche, während die Elektronen innerhalb von 100 fs in den Festkörper driften. Der ultraschnelle Strom führt zur Generation eines LO-Phonons via TDFS-Mechanismus. Die Ausdringtiefe des Abfrageimpulses bestimmt die Region, welche maßgeblich abgefragt wird.

Die in Abb. 6.1 dargestellten Daten wurden in der Zeitdomäne mit einer Summe zweier gedämpfter harmonischer Schwingungen, wie in Gleichung 6.1 angegeben, angepasst. Der Fokus der Diskussion liegt hier auf dem Verhalten der Frequenz in Abhängigkeit von der Anregeintensität, die Frequenzen sind in Abb. 6.4 a) gegenübergestellt. Neben den Anpassungsparametern sind gestrichelt die Frequenzen des LO-Phonons (12.1 THz) und des TO-Phonons (11.0 THz) aufgetragen [132]. Die langlebige Oszillation ist deutlich dem LO-Phonon zuzuordnen. Die Frequenz dieser Schwingungskomponente ist unabhängig von der Anregungsdichte, welches in Übereinstimmung mit der Literatur für GaAs ist [85]. Die Frequenz der schnell dephasierenden Oszillation hingegen zeigt zunächst eine Verschiebung zu höheren Frequenzen und ab einer Dichte von $n = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ schiebt die Frequenz zu kleineren Frequenzen in Richtung TO-Phononfrequenz. Diese Abhängigkeit der Frequenz von der Elektrodendichte impliziert, dass es sich um eine LOPC-Mode handelt. Wie in Kapitel 2.3.3 vorgestellt, können Phonon- und Plasmaschwingung koppeln und eine gemeinsame

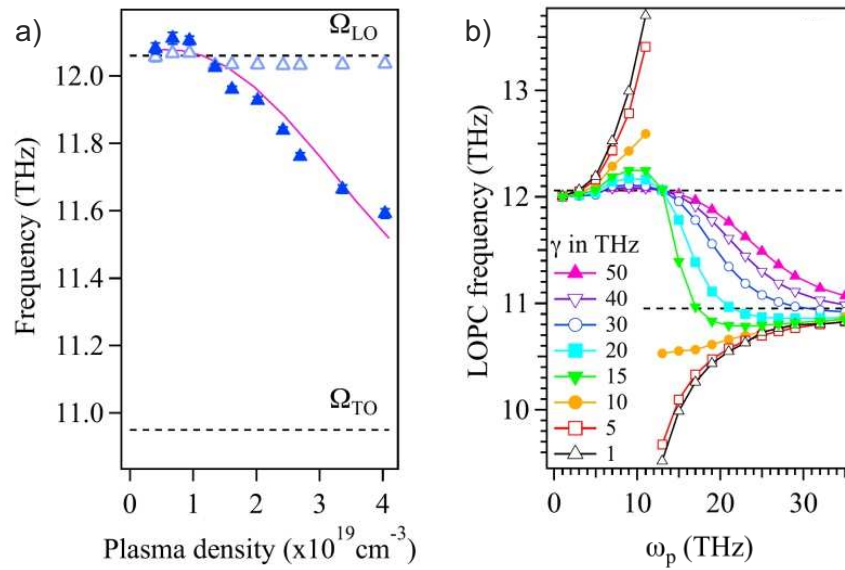


Abb. 6.4: a) Anpassungsparameter für die transienten Reflektivitätsmessungen, im Vergleich sind die LO- und TO-Phononfrequenzen als gestrichelte Linien eingezeichnet [132]. b) Aus Gleichung 2.34 berechnete LOPC-Frequenzen als Funktion des Plasma-Frequenz für verschiedene elektronischen Dämpfungskonstanten γ bei einer festen phononischen Dämpfungskonstante von $\Gamma = 0.1$ THz nach Ref. [127].

Mode ausbilden. Im Allgemeinen wird die Frequenz dieser Mode über Gleichung 2.34 berechnet. Die Stärke der Dämpfungskonstante des Plasmas γ , bestimmt bei fester Phonondämpfungskonstante Γ die Frequenz der gekoppelten Mode. Entweder liegt die Frequenz über oder unter Ω_{LO} und Ω_{TO} , wie es für ein ungedämpftes Plasma ($\gamma \approx 0$) der Fall ist, oder zwischen den beiden Moden im Falle großer Dämpfungskonstanten ($\gamma \geq \Omega_{LO}$). In Abb. 6.4 b) sind verschiedene Fälle in einer Übersicht dargestellt. Die vorliegenden Anpassungsparameter können mit $\gamma = 50$ THz angepasst werden, wie die durchgezogene magentafarbene Linie in Abb. 6.4 a) zeigt. Dieser Wert ist im Vergleich zu GaAs extrem hoch [133]. Es handelt sich um eine Kopplung zwischen Lochplasma und LO-Phonon. Wie in Abb. 6.3 b) dargestellt, wandern die vom Anregeimpuls erzeugten Löcher aufgrund des intrinsischen Verarmungsfeldes an die Oberfläche. Die hohen Lochdichten im abgefragten Bereich führen infolgedessen zu Frequenzen zwischen Ω_{LO} und Ω_{TO} . Das Plasma wurde hier durch die direkten Übergänge erzeugt, woraus sich die Abhängigkeit von der eingestrahlten Intensität, der Ladungsträgerdichte ergibt. Die Dephasierungszeiten der langlebigen LO-Mode betragen bei niedrigen Anregungsdichten ≈ 10 ps während sie bei hohen Anregungsdichten ≈ 2 ps betragen. Die Dephasierungszeit der kurzlebigen LOPC-Mode hingegen variiert zwischen ≈ 2 ps und ≈ 0.2 ps. Beide Dephasierungszeiten werden mit steigender Ladungsträgerdichte kleiner [127]. Dieses Verhalten wird den zusätzlichen Streukanälen mit angeregten Ladungsträgern (engl.: *carrier momentum scattering mechanism*) und

heißen Phononen zugesprochen. Die Dephasierungszeit nimmt nichtlinear mit der induzierten Ladungsdichte ab, dieses Verhalten wurde auch bei GaAs beobachtet [133]. Der übergedämpfte Charakter des LO-Loch-Mode bestimmt folglich die Frequenzen und den Dephasierungsprozess. Dies ist die erste experimentelle Demonstration einer LOPC-Mode in GaP, welche mit einem Lochplasma koppelt. Frühere Raman-Messungen konnten diese Mode nicht detektieren, da die Lochkonzentrationen mit $n < 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ zu gering waren [134, 135].

In Ref. [127] wird die gekoppelte Mode in weiteren GaP-Proben untersucht, darunter eine halb-isolierende (engl.: *semi-insulating*, SI) Probe und eine mit $3 \times 10^{17} \text{Zn/cm}^3$ p-dotierte GaP-Probe. Während sich die LOPC-Mode der Si-Wafer ähnlich zum n-dotierten verhält, was aufgrund der gleichen Krümmung der Bandverbiegung sinnig erscheint, wird für die p-dotierte Probe ein anderes Verhalten beobachtet. Die Frequenz der LOPC-Mode startet unterhalb der Ω_{TO} -Mode und steigt dann für steigende Plasmafrequenz bis zur Ω_{LO} an. Dieser Verlauf lässt den Schluss auf eine kleine Plasmadämpfung zu. Zudem muss es sich um eine Kopplung eines Elektronenplasmas mit der LO-Mode handeln; bei einer invertierten Bandverbiegung akkumulieren Elektronen an der Oberfläche. Eine stark verminderte Dämpfungsrate ($\gamma \approx 10 \text{ THz}$) wird beobachtet. Die kleinen Amplituden der gekoppelten Schwingung können aufgrund der unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten für Elektronen und Löcher zustande kommen. Damit wird der die transienten Abschirmung des Verarmungsfeldes (engl.: *transient depletion field screening*, TDFS) gehemmt. Für die nichtresonante Anregung mit 1.55 eV, wie in Abb. 6.3 a) durch den roten Pfeil angedeutet, wird bei keiner der Proben eine LOPC-Mode gemessen, da die Energie der einfallenden Strahlung nicht ausreicht, um ein Plasma zu erzeugen.

6.2.2 Phononen in der GaP/Si(001)-Heteroschicht

Ein ausgewählter Anpassungsparameter, nämlich die Frequenzen der beitragenden Moden, ist für die Heteroschicht GaP/Si(001) in Abb. 6.5 als Funktion der Anregungsdichte aufgetragen. Die gestrichelten Linien zeigen als Vergleich die Festkörpermoden von Silizium ($\text{Si}_{\text{LO}} = 15.6 \text{ THz}$) [136] und von Galliumphosphid ($\text{GaP}_{\text{LO}} = 12.1 \text{ THz}$, $\text{GaP}_{\text{TO}} = 10.9 \text{ THz}$) [132]. Die Si_{LO} -Mode sowie die GaP_{LO} -Mode können sofort zugeordnet werden, sie weisen keine Veränderung mit der eingestrahlten Leistung, das heißt der Ladungsträgerdichte, auf. Das Amplitudenverhältnis der beiden Moden stimmt mit der Detektionstiefe überein. Die LOPC-Mode zeigt ein ähnliches Verhalten, wie es für n-dotiertes GaP beobachtet wurde. Sobald die Anregungsdichte größer als 0.1 mJ/cm^2 ist, liegt die Frequenz zwischen der LO- und der TO-Frequenz und wird stetig kleiner. Demnach geht das GaP_{LO} -Phonon eine Kopplung mit einem Lochplasma ein, wie es bereits beim GaP-Wafer beobachtet wurde. Anders hingegen die Phononmode, welche im Frequenzbereich von 11 THz liegt (rote Rauten), ihr Auftreten ist überraschend und tritt nur für die Heterostruktur Galliumphosphid/Silizium auf. An-

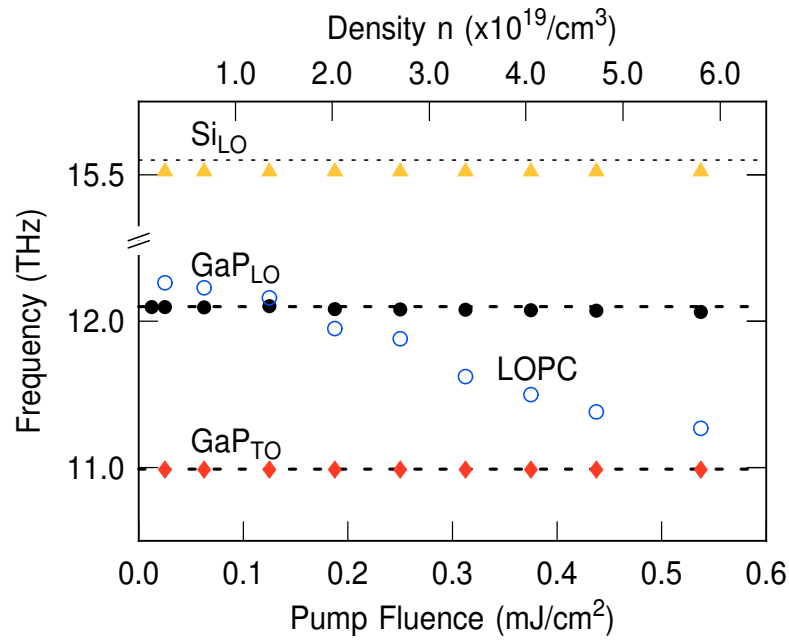


Abb. 6.5: Die durch Anpassung mittels gedämpfter harmonischer Schwingungen extrahierten Frequenzen der Phononenmoden in der Heteroschicht GaP/Si(001). Die gestrichelten Linien stellen die Literaturwerte für den Si- und GaP-Kristall dar [132, 136]. Details im Text.

ders als die wohlbekannte LOPC-Mode, ist sie bereits bei kleinen Anregeintensitäten sichtbar und weist eine lange Dephasierungszeit von > 3 ps auf. Diese Mode ändert weder die Frequenz noch die Linienform als Funktion der eingestrahlteten Leistung. Demnach liegt der Schluss nahe, dass es sich um eine intrinsische Phonomode handelt und nicht um ein durch den Anregeimpuls induziertes Charakteristikum. Die Frequenz dieser Mode, fällt exakt mit der Frequenz der GaP_{TO}-Mode zusammen. In der ausgewählten Messgeometrie, senkrechter Einfall in Rückreflexion, ist diese Mode jedoch nach den Raman-Auswahlregeln symmetrieverboten [53]. Für einen Zinkblendekristall in Rückreflexion sind in Tab. 6.1 verschiedene Streugeometrien (engl.: *scattering geometry*) und deren nichtverschwindende Elemente des Ramantensors aufgeführt. Da in der verwendeten Geometrie immer der einfallende und reflektierte Vektor in x bzw. \bar{x} , das heißt in dieser Notation parallel zur [001]-Richtung ist, liegt keine Sensitivität bezüglich einer transversal optischen Mode vor, alle Einträge im oberen Bereich der Tabelle sind null. Dieser Zusammenhang kann auch anschaulich durch Abb. 6.6 unterstützt werden, hier ist die Seitenansicht der Heterostruktur, die (110)-Ebene, dargestellt. Die Farben der Atome folgen der in Kapitel 2.1 eingeführten Legende. Analog zur schwingenden Kette mit zweiatomiger Basis, schwingen im Kristall Gitterebenen gegeneinander. Bei einer transversal optischen Mode schwingen dabei die durch gestrichelte Linien gekennzeichneten Ebenen, entsprechend der Pfeilrichtungen, gegeneinander (Abb. 6.6 a)). In der gezeichneten Momentaufnahme kommt es folg-

Scattering geometry	TO-phonon	LO-phonon
$x(y, y)\bar{x}; x(z, z)\bar{x}$	0	0
$x(y, z)\bar{x}; x(z, y)\bar{x}$	0	$ d_{\text{LO}} ^2$
$x(y', z')\bar{x}; x(z', y')\bar{x}$	0	0
$x(y', y')\bar{x}; x(z', z')\bar{x}$	0	$ d_{\text{LO}} ^2$
$y'(x, x)\bar{y}'$	0	0
$y'(z', x)\bar{y}'$	$ d_{\text{TO}} ^2$	0
$y'(z', z')\bar{y}'$	$ d_{\text{TO}} ^2$	0
$x''(z'', z'')\bar{x}''$	$(2/3) d_{\text{TO}} ^2$	$(1/3) d_{\text{LO}} ^2$
$x''(z'', y'')\bar{x}''$	$(2/3) d_{\text{TO}} ^2$	0

Tab. 6.1: Tabelle der Raman-Auswahlregeln nach Ref. [53] für einen Zinkblendekristall in Rückreflexion. Die Einträge d_{LO} und d_{TO} stehen für die nichtverschwindenden Tensor-elemente des Ramntensors für das LO- und TO-Phonon. Die Achsen y' und z' verlaufen entlang der $[011]$ und $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung, während x'' , y'' und z'' parallel zu $[111]$, $[1\bar{1}0]$ bzw. $[11\bar{2}]$ verlaufen. Die Streugeometrie ist in der Porto-Notation angegeben: $\vec{k}_I(\vec{e}_I, \vec{e}_S)\vec{k}_S$, mit dem einfallenden (engl.: *incoming*, I) und gestreuten (engl.: *scattered*, S) Wellenvektoren \vec{k} und Polarisationen \vec{e} .

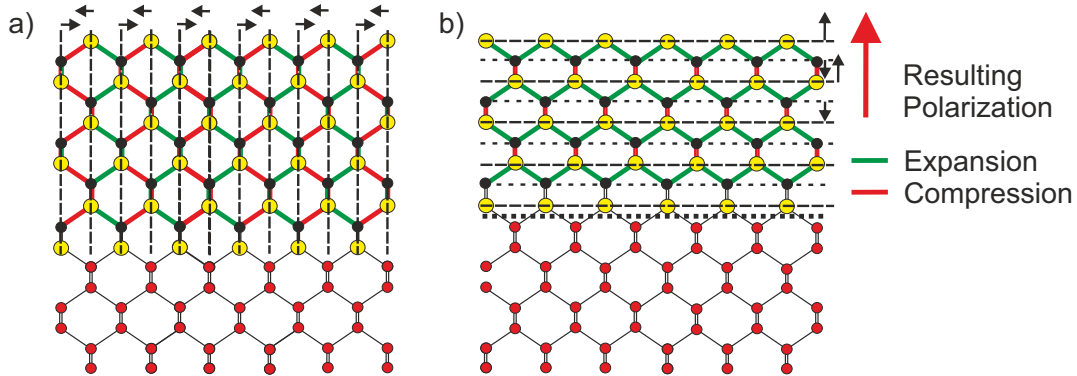


Abb. 6.6: a) Transversale Schwingung des polaren Kristalls. b) Longitudinale Schwingung des Kristalls. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Ebenen, die in der Pfeilrichtung gegeneinander schwingen. Kommt es bei einer Bindungen zwischen zwei Atomen zu einer Ausdehnung, so ist diese Bindung mit grün markiert. Rot markierte Bindungen sollen in dieser Momentaufnahme eine Kompression signalisieren. Die Farben der Atome folgen der in Kapitel 2.1 eingeführten Legende.

lich zu expandierten (engl.: *expansion*, grüne Striche) und komprimierten Bindungen (engl.: *compression*, rote Striche). In einer Kristallebene liegen sowohl Ga- als auch P-Atome vor. Die Anzahl der beiden Elemente auf einer schwingenden Ebene ist gleich, damit ist die Schwingung ladungsneutral und es entsteht keine makroskopische Po-

larisation. Anders hingegen bei der longitudinalen Schwingung in Abb. 6.6 b): die schwingenden Ebenen bestehen ausnahmslos aus einer Atomsorte. Damit schwingen makroskopisch geladene Ebenen gegeneinander, was wiederum in einer messbaren Polarisation resultiert; diese ist durch den roten Pfeil angedeutet. Demnach liegt keine reine transversal optische Mode des Kristalls vor, sondern die scharfe Linie im Frequenzspektrum wird durch die Heterostruktur erzeugt: Es handelt sich um eine für die Grenzfläche spezifische Mode.

Neben der Abhängigkeit der einzelnen Phononmoden von der Anregeintensität ist auch das Verhalten der Phononamplituden als Funktion der Polarisation des Anregeimpulses von großem Interesse. Mithilfe dieser Daten lassen sich nähere Aussagen über die zugrunde liegenden Generationsmechanismen treffen. In Abb. 6.7 sind nun die aus der Anpassung gewonnene Schwingungsamplituden als Funktion der Polarisation des anregenden Laserimpulses dargestellt. Neben der Amplitude der GaP_{LO} -, der LOPC- und der Si_{LO} -Mode ist ebenfalls das Verhalten der grenzflächenspezifischen Mode (Int) aufgetragen. Das Verhalten der illustrierten Schwingungsamplituden folgt jeweils der Funktion $f(\Theta) = A + B \cdot \cos(2\Theta)$, wobei Θ der Polarisationswinkel ist. Es gibt einen isotropen und einen anisotropen Anteil, A respektive B . Die Stärke dieser Anisotropie kann über $|B|/(|A| + |B|)$ bestimmt werden, und ist am stärksten, wenn es keinen isotropen Beitrag gibt ($B = 0$). Die Anisotropie der GaP_{LO} -Mode beträgt 0.34, während die der LOPC-Mode 0.18 beträgt. Diese Werte sind vergleichbar mit

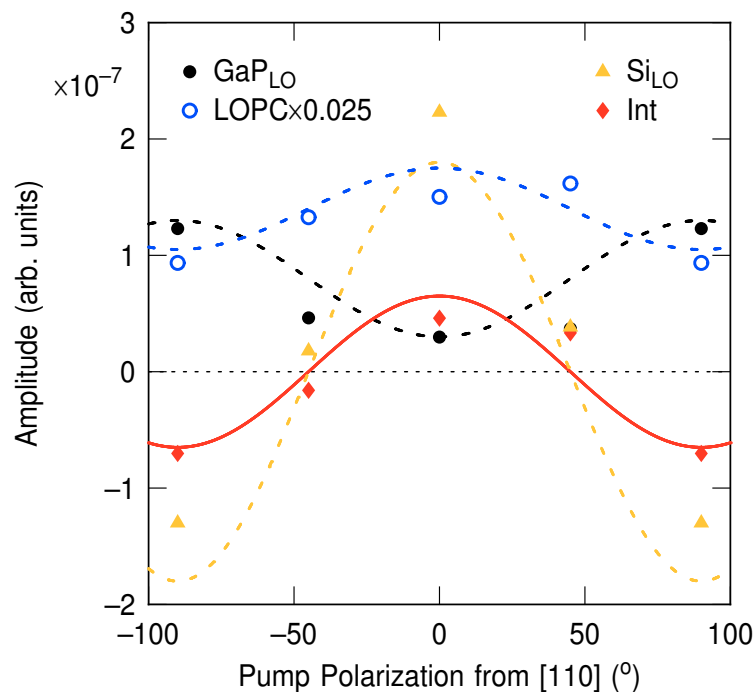


Abb. 6.7: Amplitude der jeweiligen Phononmode als Funktion der Polarisation des eingestrahnten Anregeimpulses.

denen des Festkörpers [127]. Außer der resonanten impulsiven stimulierten Ramanstreuung (engl.: *impulsive stimulated Raman scattering*, ISRS), welche die Ursache der Anisotropie des Signals ist, dominiert bei der resonanten Anregung der GaP-Moden demnach der TDFS-Mechanismus. Anders hingegen bei der Si_{LO}-Mode, hier beträgt die Anisotropie 1, die Generation der Phononen ist rein durch stimulierte Ramanstreuung (ISRS) getrieben. Im nicht-polaren Kristall kommt es beim Einstrahlen der kurzen Laserimpulse ebenfalls zu einem abschirmenden Effekt, jedoch liegen keine verschiedenen Ladungen der Basisatome vor. Damit kann die unterschiedliche Rückstellkraft nicht die Ursache für die kohärente Schwingung sein. Ähnlich wie die Si_{LO}-Mode verhält sich auch die grenzflächenspezifische Mode, es ist kein isotroper Beitrag zu erkennen, die Anisotropie ist maximal. Dies lässt den Schluss zu, dass der dominierende Generationsmechanismus auch hier der ISRS-Prozess ist.

Die Herkunft dieser scharfen, langlebigen und intrinsischen grenzflächenspezifischen Phononmode ist nicht eindeutig und soll im folgenden Abschnitt detailliert diskutiert werden.

Herkunft der Grenzflächenspezifischen Phononmode

Die mikroskopische Herkunft der 11 THz-Mode ist von großem Interesse. Ob das Auftreten rein strukturelle Ursachen hat, oder aufgrund von Veränderungen der elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche auftritt, spielt eine entscheidende Rolle für das nähere Verständnis der Heterostruktur. Es lässt sich festhalten, dass alleine aufgrund der quantitativen Betrachtung der experimentellen Ergebnisse diese Mode charakteristisch für die Grenzfläche der Heterostruktur ist, denn sie wird weder beim reinen Si- noch beim GaP-Wafer beobachtet.

Für die (001)-Oberfläche des Zinkblendekristalls ist die TO-Phononenmode wie in Tab. 6.1 aufgeführt aus Symmetriegründen verboten. In der gleichen Messgeometrie sind jedoch für die (011)- und (111)-Oberfläche Raman-aktive TO-Moden messbar. Liegt folglich eine Fehlorientierung des Kristalls vor, so könnte dies prinzipiell zu einer Detektion der Mode führen. Der Henry-Faust-Koeffizient für GaP beträgt $C = -0.53$ [137]. Über den Zusammenhang

$$C = \frac{\Omega_{\text{LO}}^2/\Omega_{\text{TO}}^2 - 1}{1 - a_{\text{LO}}/a_{\text{TO}}} \quad (6.3)$$

folgt dadurch für die Polarisierbarkeiten a_{LO} und a_{TO} und demnach aus dem Amplitudenverhältnis von TO der (110)- und LO der (001)-Oberfläche: $a_{\text{LO}}/a_{\text{TO}} = 0.74$. Das beobachtete Amplitudenverhältnis beträgt $0.12 - 0.18$, folglich müsste mit dem Verhältnis $a_{\text{LO}}\sin(\alpha)/a_{\text{TO}}\cos(\alpha)$ eine Verkipfung des Kristalls um $\alpha = 9 - 14^\circ$ vorliegen. Tritt diese Fehlorientierung nur in der Nähe der Grenzfläche auf, also sehr lokal, so müsste die Fehlorientierung noch stärker ausgeprägt sein. Da es in den TEM-Aufnahmen keine Hinweise auf eine solche starke Fehlorientierung gibt, kann dies

nicht die Ursache für die Mode mit TO-Frequenz sein.

Galliumphosphid wächst gitterangepasst auf Si, dennoch kommt es aufgrund des kleinen Unterschieds der Gitterkonstanten zu einer tetragonalen, kompressiven Verspannung des GaP-Gitters. Der GaP-Kristall geht in der xy -Ebene eine verkleinerte Gitterkonstante ein, Die Ruhelage der Atome ist verändert. Bei dem Heterosystem Ge/Si, wo sich die Gitterkonstanten um 4.2% unterscheiden, konnte für die Silizium-Mode ein Absenken der Frequenz um bis zu 40 cm^{-1} beobachtet werden, was mehr als 1 THz entspricht; diese Verschiebung wird der tensilen Verspannung zugesprochen. Liegt eine kompressive Verspannung vor, so schiebt die Frequenz zu höheren Werten (im Falle von Ge um 20 cm^{-1}) [138]. Die grenzflächenspezifische Mode in GaP/Si kann also nicht durch die kompressive Verspannung der GaP-Schicht erklärt werden.

Phonondispersionskurven zeigen, dass TO und LO Frequenzen für GaP beispielsweise am L - und X -Punkt in der Nähe von 11 THz liegen [139]. Es handelt sich im vorliegenden Fall jedoch um eine rein optische experimentelle Methode, weshalb hier lediglich der Γ -Punkt relevant ist. Der Photonenimpuls reicht nicht aus, um an anderen Punkten im k -Raum Phononen zu erzeugen.

Generell können Oberflächen- und Grenzflächenphononen eine veränderte Frequenz im Vergleich zum Festkörperphonon aufweisen. Im Allgemeinen ist die kohärente Phononenspektroskopie nämlich nicht sensitiv auf Grenzflächen und Oberflächen, was die Detektion von Grenzflächenmoden, deren Amplitude meist nur etwa 10% der Festkörpermode besitzt, als schwierig gestaltet. Dennoch können an einem Heteroübergang chemische Bindungen entstehen, die Ursache neuer Vibrationsmoden sein können. Lokale Vibrationsmoden wurden beispielsweise für den Einbau von Si-Atome an Ga-Plätzen in GaP-Kristall gemessen, diese beträgt $465 \text{ cm}^{-1} = 13.94 \text{ THz}$. Baut das Si-Atom an P-Plätzen ein, so kann aufgrund der geringen Massenunterschiede keine lokale Mode detektiert werden [140]. Die Frequenzen von lokalen Moden stimmen folglich nicht mit dem bei 11 THz gefundenen Schwingungsfrequenz überein. Bei Raman- und IR-spektroskopischen Messungen ist eine Streuung an diesen Defekten deutlich messbar. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass diese Defektmoden in der vorliegenden Schärfe und Intensität im optischen Spektrum sichtbar werden. Die Amplitude der grenzflächenspezifischen Mode nimmt vergleichsweise große Werte an, die in etwa der Hälfte der GaP_{LO} -Mode entsprechen. Um diese Intensität zu rechtfertigen, müsste eine Vielzahl von Defektatomen vorliegen.

Die Arbeiten an der Grenzfläche, die mittels TEM durchgeführt wurden, haben detaillierte Erkenntnisse über die Struktur der Grenzfläche sowie der Schicht geliefert. Die Ergebnisse legen nahe, dass nicht einzelne Defektatome diese Mode erzeugen, sondern, dass das Ausbilden von Antiphasengrenzen und deren Form die Ursache der grenzflächenspezifischen Mode sein könnten. In den beiden vorangegangenen Kapiteln 4 und 5 wurde schon auf die geometrischen Formen der APDs eingegangen. Im Wesentlichen dominieren pyramidenförmige Strukturen die Geometrie der Grenzfläche; wie in der Mitte von Abb. 6.8 zu sehen ist.

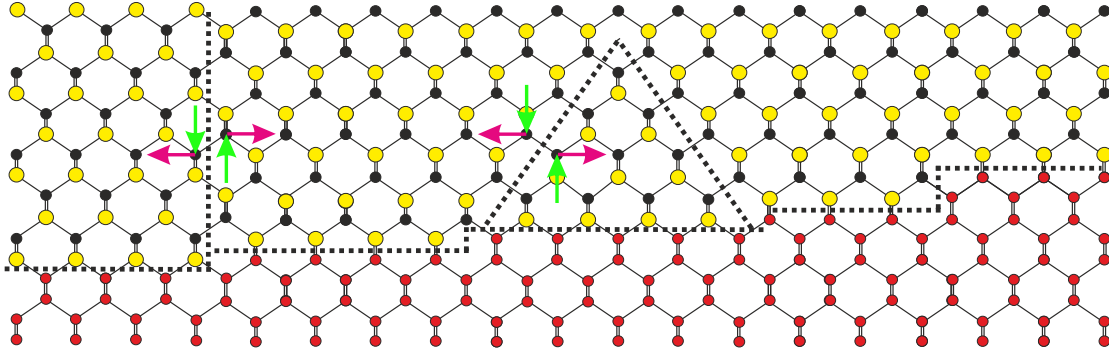


Abb. 6.8: Das Schema zeigt mögliche Antiphasengrenzen, wie sie an monoatomaren Stufen entstehen können. Im linken Fall verläuft die Grenze senkrecht zur Grenzfläche durch den ganzen Kristall. Bindungen zwischen zwei Ga-Atomen und zwei P-Atomen wechseln sich ab, während bei der abknickenden APB lediglich P-P-Bindungen vorliegen. An diesen homopolaren Bindungen könnte eine Frequenzkonversion auftreten, d. h. aus einer Transversalschwingung wird eine Longitudinalschwingung. Die grünen und magentafarbenen Pfeile sollen dies andeuten. Ganz rechts ist zudem der Fall einer Doppelstufe dargestellt, diese sind keine Quelle für APBs. Beim Wachstum treten nicht alle Optionen gleichzeitig auf.

Sogenannte Übergitter (engl.: *superlattice*), bei denen eine Abfolge von verschiedenen dünnen Schichten vorliegt, oder Mikrokristalle mit unterschiedlichen Formen, stellen auch für Phononen ein *confinement* dar. Diese *confinement* kann einen Frequenzshift hervorgerufen. Die Verschiebung wird größer, je kleiner das *confinement* ist und kann bis zu 10 cm^{-1} betragen [141]. Eine solche Schicht könnte makroskopisch auch von der Antiphasse gebildet werden. Der *downshift* ist jedoch auch mit einer Verbreiterung des Spektrums verbunden [141]. Dies wird hier nicht beobachtet, weshalb diese Erklärung unwahrscheinlich ist.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit auf Grundlage der Antiphasen wird deutlich, wenn man die APDs, die in Abb. 6.8 schematisch skizziert sind, näher betrachtet. Dies ist nur ein Schema, je nach eingestellter Wachstumstemperatur verlaufen die Grenzen entweder senkrecht zur Grenzfläche, wie es links dargestellt ist, oder knicken auf $\{112\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen ab [20]. In der Mitte der Skizze ist zu sehen, dass die Grenze der pyramidenförmigen APD von P-P-Bindungen dominiert ist. Solche homopolaren Bindungen können Quellen für eine Konversion der longitudinalen Schwingung in eine transversale sein, die grünen und magentafarbenen Pfeile sollen dies andeuten. Der Bindungsabstand der Bindung zwischen Gallium und Phosphor Atom beträgt $d_{\text{Ga-P}} = 2.33 \text{ \AA}$, bei einer Bindung zwischen zwei Phosphoratomen beträgt der Bindungsabstand einer Einfachbindung im tetraedrischer Anordnung $d_{\text{P-P}} = 2.21 \text{ \AA}$ [142], damit ist die P-P-Bindung um 5% stärker. Da die P-P-Bindung nicht ausschließlich entlang der z -Richtung ausgerichtet ist, sondern auch Anteile in der Ebene hat, könn-

te diese stärkere Bindung auch Schwingungen in der Ebene hervorrufen. Eine solche Konversion müsste jedoch besonders effizient sein und die Kopplung sollte sehr stark sein, da die Mode ohne eine Verzögerung in der Reflektivität auftritt. Die scharfe grenzflächenspezifische Mode ist ebenso wie die GaP_{LO} -Mode sofort im Spektrum erkennbar. Zudem ist es schwierig eine Defektmode mit solch hoher Intensität zu generieren, da der Gesamtanteil dieser Flächen relativ gering ist. Es müssten nähere theoretische Modellrechnungen durchgeführt werden, um eine klare Abschätzung über diese Konversion und die notwendigen homopolaren Bindungen zu treffen.

Ein alternativer Erklärungsansatz postuliert ein an der Grenzfläche lokalisiertes Elektronengas. Die mikroskopische Ursache für das Aufspalten der Frequenzen in TO und LO liegt in den unterschiedlich geladenen Gitterebenen, welche gegeneinander schwingen, wie es in Abb. 6.6 skizziert ist. Die zusätzliche abstoßende Kraft, welche entsteht, wenn geladene Gitterebenen gegeneinander schwingen, führt zu einer erhöhten Frequenz des LO-Phonons. Sind die Ebenen neutral, wird die Frequenz kleiner, wie im Falle des TO-Phonons. Würden in beiden Fällen ladungsneutrale Ebenen schwingen, so würde es demnach nicht zur Aufspaltung zwischen TO und LO kommen, wie es beim Si-Kristall der Fall ist. Eine hinreichend große Ladungsträgerdichte, welche genau diese Ladungen abschirmt, würde die Frequenz des LO-Phonons auf die des TO-Phonons absenken und eine vollständig abgeschirmte LO-Mode ohne polaren Charakter bei der TO-Frequenz generieren. Das Kriterium für „hinreichend groß“ ist dabei die Plasmafrequenz ω_p des Elektronengases. Wenn diese größer als die Phononenfrequenz ist, kann das Elektronengas auf die bewegten Ladungen des schwingenden Ebenen hinreichend schnell reagieren und diese vollständig abschirmen.

In Abb. 6.9 a) ist zur Illustration eine einfache Modellrechnung dargestellt. Sie zeigt bei festen Dämpfungsraten für Plasma und Phononen den Verlauf der LO-Phonon-Frequenz. Bereits eine Elektronendichte von $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ was ungefähr 10^{-4} Ladungen pro Atom entspricht, reicht aus, um die Frequenz stark zu verschieben. Eine scharfe Linie im Frequenzspektrum in der Nähe von Ω_{TO} wird erkennbar, wenn die Plasmadämpfungskonstante Werte $\gamma \leq 20 \text{ ps}^{-1}$ annimmt. Um einen solchen Effekt auf das LO-Phonon zu haben, ist lediglich die Elektronendichte (Plasmafrequenz) entscheidend, nicht jedoch die Herkunft der Ladungsträger. Im vorangegangenen Abschnitt für den GaP-Wafer konnte man erkennen, dass die an der Oberfläche generierten Ladungsträger den gleichen Einfluss auf die Frequenz der gekoppelten Mode haben. Es wurde eine deutliche Absenkung der Phononenfrequenz erkennbar und im Modell wurde die Frequenz der LOPC-Mode bis auf die TO-Frequenz abgesenkt (vgl. Abb. 6.4 b)). Die durch die resonante Anregung erzeugten Ladungsträger sind jedoch nicht stark lokalisiert und bewegen sich in den Festkörper. Damit ist es schwer, solche hohe Ladungsträgerdichten durch Photoinjektion zu generieren. Intrinsische Elektronendichten hingegen können in solch hohen Dichten vorliegen und eine vollständige Abschirmung im polaren Kristall verursachen.

Beispielsweise liegt am GaAs/AlGaAs-Heteroübergang ein 2D-Elektronengas in

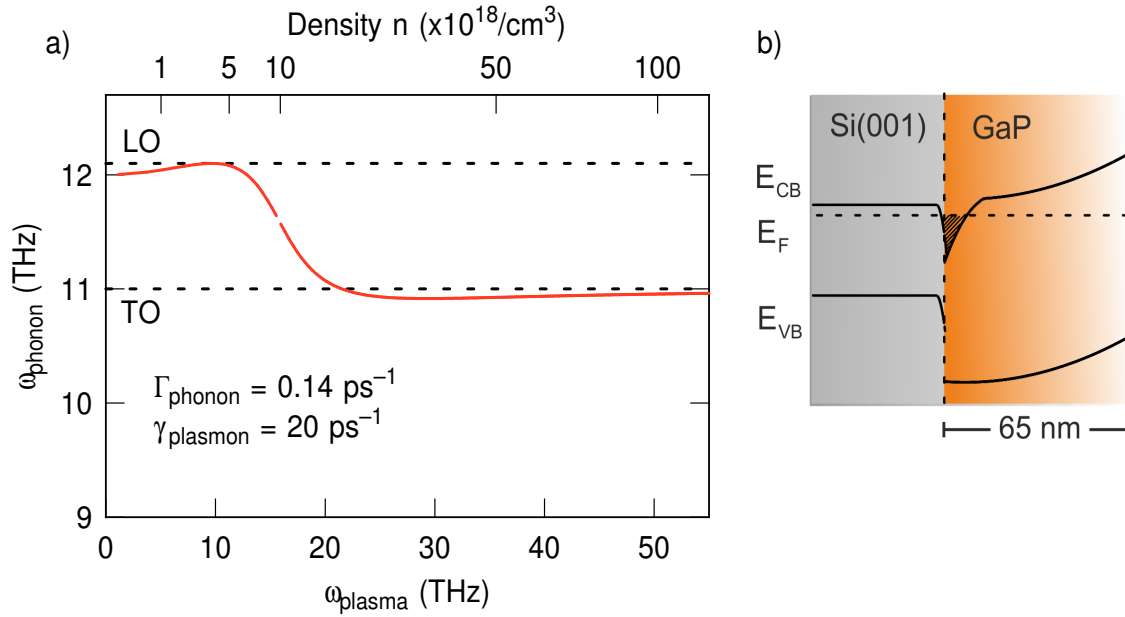


Abb. 6.9: a) LO-Phononfrequenz als Funktion der Elektronendichte respektive Plasmafrequenz, für feste Phonon- und Plasmondämpfraten Γ bzw. γ . b) Schema der Bandanpassung unter Anwesenheit einer δ -doping Schicht.

einer sehr lokalisierten Form vor. Volz und Mitarbeiter haben bei der Analyse der vorliegenden GaP/Si-Heterostruktur detailliert die Antiphasengrenzen studiert. Werden Wachstumsmodi gewählt, bei denen die APBs abknicken, so bilden diese vorzugsweise P-P-Bindung aus, wie es in der Mitte von Abb. 6.8 zu erkennen ist. Diese homopolaren Bindungen könnten zu einer hinreichend großen Elektronendichte führen. Da die pyramidalen Gebilde lediglich mehrere Atomlagen umfassen, und damit an der Grenzfläche lokalisiert sind, könnte, wie bei einer Art δ -förmige Dotierung (engl.: δ -doping) auf wenige Nanometer lokalisiert, eine Art 2D-Elektronengas vorliegen. Diese Ladungsträger hätte dann eine hohe Beweglichkeit in der Ebene und könnten effizient zur Abschirmung beitragen. Wie in Abb. 6.9 b) dargestellt, könnten – unterstützt durch eine zusätzliche Bandverbiegung des intrinsisch n-dotierten GaP- sowie Si-Kristalls – Ladungsträger an der Grenzfläche akkumulieren; ein Überkommen der Leitungsbandkante ist unwahrscheinlich. Da nur wenige Nanometer an der Grenzfläche des Kristalls von dem Elektronengas beeinflusst wären, könnte gleichzeitig die Frequenz der LO-Mode als auch die vollständig abgeschirmte Mode sichtbar sein. Beide sind sehr langlebig und weisen eine von den erzeugten Ladungsträgern unbeeinflusste Frequenz auf.

Um die falschen Bindungen (engl.: *wrong bonds*, WB) näher zu quantifizieren, wurde auf der Grundlage von Erkenntnisse aus STM-, AFM- und TEM-Messungen eine Abschätzung vorgenommen. In Anlehnung an Abb. 4.17 aus Kapitel 4.2 sind in Abb. 6.10 a) Schnitte durch die (001)-Ebenen eingezeichnet. Die Grenzen der Anti-

phase knicken auf $\{111\}$ -Ebenen ab, die homopolaren P-P-Bindungen sind mit roten Strichen angedeutet. In der nächsten Schicht GaP (hellorange dargestellt) annihiliert der vorderer Teil der Pyramide wie in Abb. 4.17 in 3D zu erkennen. In dieser Schicht liegen zwei falsche Bindungen weniger vor, damit nimmt die Anzahl der P-P-Bindungen linear mit der Schichtdicke ab. Eine homopolare Bindung liefert $1/4e$ Überschussladung, woraus sich die Ladungsträgerdichte berechnen lässt. Nimmt die Grundfläche der Pyramide, wie in Abb. 6.10 a) eingezeichnet, eine dreieckige Form an, so bilden sich entlang der Seitenkante $\#WB = b/(a/\sqrt{2})$ falsche Bindungen aus. Dividiert durch die Anzahl der gesamten Atome im eingezeichneten Rechteck der Fläche $2b^2$, die sich aus $\#B = (2b^2/a^2) \cdot 2$ ergibt und die Höhe einer GaP-Schicht ($a/2$), folgt dann die Ladungsträgerdichte in der jeweiligen Schicht. Diese ist als Funktion von der Schichtdicke z in Abb. 6.10 b) in normierter Form dargestellt. Unter der Annahme eines abrupten Übergangs bei $z = 0$, steigt an der Grenzfläche aufgrund der P-P-Bindungen schlagartig die Ladungsträgerdichte in die Höhe und nimmt dann linear ab. Die Dichte der Ladungsträger wird null, wenn die APD komplett annihiliert ist. Werte für die Ladungsträgerdichte in der ersten Schicht n_0 liegen schon bei großen Werten von b schnell im Bereichen von 10^{21}cm^{-3} ; $n_0(b = 120\text{ nm}) = 2 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$. Dieser Wert kann noch bis zu Faktor 2 falsch sein, da aus den in Kapitel 4.2 vorgestellten AFM-Messungen bekannt ist, dass der Oberflächenanteil der Antiphase nur 25% und nicht 50% beträgt, wie hier angenommen. Damit würde sich die Dichte der Ladungsträger an der Grenzfläche jedoch nicht mehr um eine Größenordnung ändern. Neben den absoluten Ladungsträgerdichten ist auch der Verlauf von großer Bedeu-

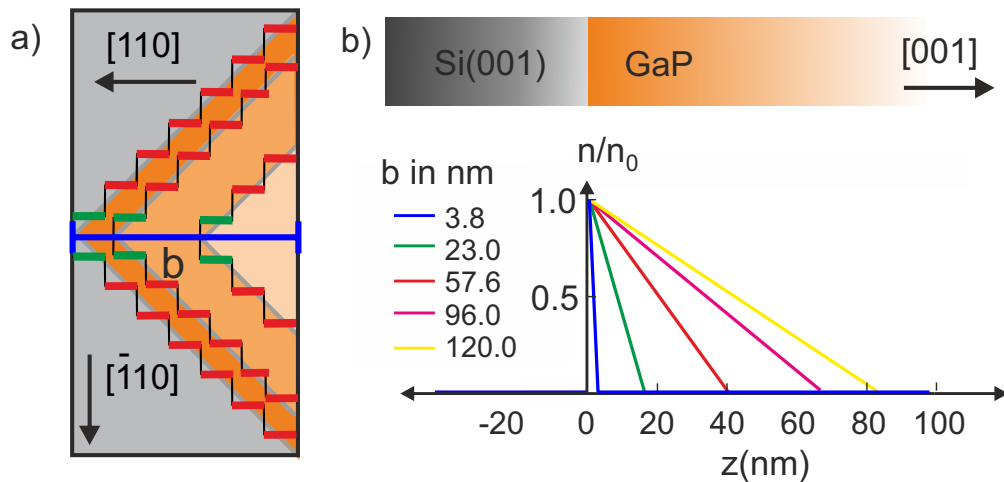


Abb. 6.10: a) Aufsicht der pyramidenförmigen Antiphase. Beim Ausbilden der neuen Schicht GaP wird die Anzahl der roten P-P-Bindungen der Antiphasen, die aufgrund des Abknickens auf $[111]$ -Ebenen verlaufen, um zwei (grün eingezeichnet) reduziert. Vergleiche die Form mit der 3D Ansicht in Abb. 4.17. b) normierte Ladungsträgerdichte als Funktion der Schichtdicke, für verschiedene Grundflächen der Pyramide.

tung. Die Dichte muss stark lokalisiert sein, da es neben der grenzflächenspezifischen Mode noch die GaP_{LO} -Mode und die LOPC-Mode gibt. Wenn es diese drei Spezies von GaP-Phononen geben sollte, so müsste es einen scharfen Bereich wie im Falle von $b = 3.8 \text{ nm}$ oder $b = 23.0 \text{ nm}$ geben.

Trägt man die Frequenz der Mode als Funktion der Schichtdicke für verschieden große APDs auf, so wird deutlich, dass der Übergangsbereich, in dem die Frequenz von 11 THz nach 12.1 THz springt, nur wenige Nanometer breit ist. Die Elektronendichte geht so schnell auf Null, dass der Bereich in dem Schwingungen mit 11 THz erzeugt werden können, sehr scharf von dem anderen Bereich abgegrenzt ist. Dies ist in Abb. 6.11 für drei Werte von b , das heißt verschiedene APD-Größen, dargestellt. Erst bei $b = 250 \text{ nm}$ wird ein Übergangsbereich erkennbar. Dieser Wert ist jedoch größer als die Terrassenbreite und damit unrealistisch. TEM-Bilder zeigen jedoch, dass die Größe der APDs variiert und es auch Phasengrenzen gibt, die den ganzen Kristall durchlaufen und nicht anihilieren. Aufgrund der dargelegten Argumentation sollte die Anzahl solcher APDs jedoch nicht gegenüber der Anzahl kleinerer APDs dominieren.

Für die Existenz eines solchen Plasmas an der Grenzfläche spricht auch die aufge-

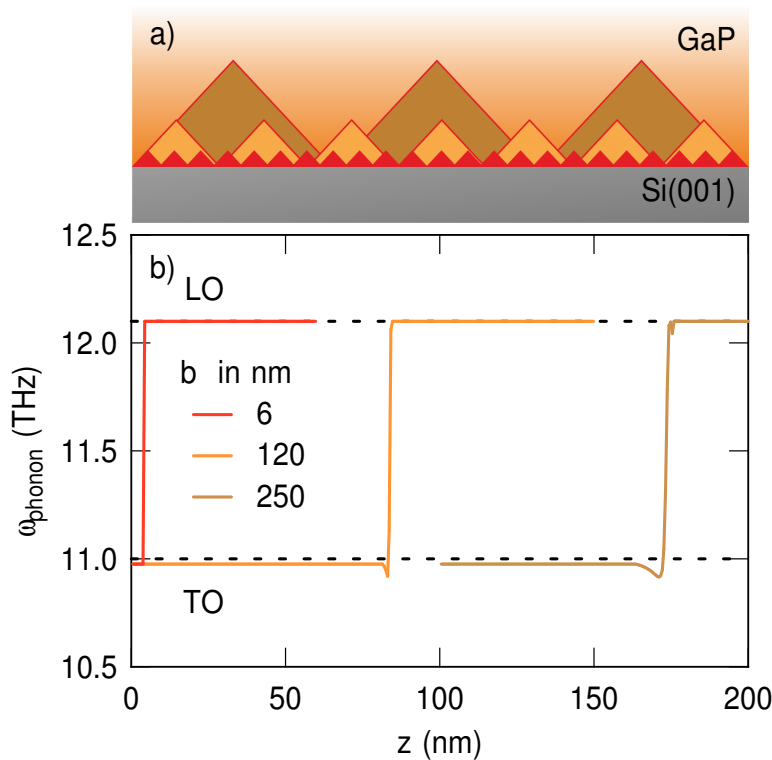


Abb. 6.11: a) Schematische Seitenansicht der GaP/Si-Heterostruktur, die eingefärbten Pyramiden stellen unterschiedlich große Antiphasendomänen dar. b) Phononenfrequenz als Funktion der Schichtdicke unter Anwesenheit von unterschiedlich großen Antiphasen. Die Farben in a) sind der Legende in b) angepasst.

zeigte Abhängigkeit der Schwingungsamplitude von der Polarisierung des eingestrahlten Anregeimpulses. Die hohe Anisotropie signalisiert, dass es keinen TDFS-Prozess gibt, welcher zur Erzeugung der Phononen beiträgt. Der polare Charakter des Kristalls ist aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte und dessen vollständiger Abschirmung nicht mehr existent.

Die große Menge an Ladungsträgern, das Elektronenplasma, kann zur Ausbildung zusätzlicher Streukanäle für Phononen führen, welche mit dem Plasma interagieren. Einen Hinweis darauf gibt die LOPC-Mode, deren Dephasierungszeiten mit steigender Elektronendichte abfällt. Andererseits liegen die erzeugten Dichten mit $n \simeq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ noch im Übergangsbereich, damit ist die photoangeregte Elektronendichte weder groß, noch besonders lokalisiert. Die Dephasierung ist in diesem Fall Ausdruck der inhomogenen Verbreiterung. Bei der erzeugten LOPC-Mode gibt es also viele Schwingungskomponenten mit unterschiedlichen Frequenzen, was durch die Verbreiterung im Frequenzspektrum deutlich wird.

Liegt andererseits ein starke Dämpfung des Elektronenplasmas vor, so kann es nicht zu einer effizienten Kopplung der LO-Mode mit dem Plasma kommen; die Mode wäre dann rein plasmaartig [135]. Das Plasma sollte bis zu 100 Oszillationen der LO-Mode begleiten, damit die lange Lebensdauer dieser grenzflächenspezifischen Mode zu beobachten ist. Diese Eigenschaft des Plasmas sollte unabhängig von der Herkunft, ob intrinsisch oder photoangeregte, gelten. Bei den LOPC-Moden sind die erzeugten Dichten nicht groß genug. An der Grenzfläche hingegen, wie oben ausführlich beschrieben, können solche hohen intrinsischen Dichten existieren. Aufgrund der langen Dephasierungszeiten der grenzflächenspezifischen Mode, sollte die Dämpfung demnach eigentlich weit unterhalb des kritischen Wertes liegen [135].

Weiterführende Ergebnisse von Kunie Ishioka, Ph.D., welche hier nicht vorgestellt werden, unterstützen die Hypothese der vollständig abgeschirmten LO-Mode. Beispielsweise tritt die grenzflächenspezifische Mode auch unter nichtresonanter Anregung bei 1.55 eV auf und weist auch dort keinen isotropen Beitrag zur Abhängigkeit von der Anregepolarisation auf. Auch das Ausbleiben der beschriebenen Mode bei der Verwendung eines Substrats mit 2°-Fehlschnitt und damit ohne Antiphasen ist ein weiteres Indiz.

Die grenzflächenspezifische Mode muss weiterhin systematisch untersucht werden: Die Ausdringtiefe des reflektierten Lichts limitiert in diesem Experiment den Zugang zur Grenzfläche. Eine Variation der Dicke bei gleich bleibender Abfragewellenlänge oder eine Variation der Abfragewellenlänge bei gleicher Dicke liefern gleichermaßen Information über die genaue räumliche Herkunft der Mode. Zudem sollten die Form, Größe und Konzentration der APBs variiert werden. Eine Modifizierung oder Kontrolle der Dotierung von sowohl Substrat als auch GaP-Schicht kann zu großen Veränderungen der Phononeneigenschaften führen, da damit maßgeblich die Bandanpassung verändert wird. Zudem sollten Komplementärmethoden wie beispielsweise Hallmessungen verwendet werden, um einen weiteren experimentellen Zugang zur Elektro-

nendichte an der Grenzfläche zu bekommen. Das Anlegen eines externen DC-Feldes sollte ebenfalls die Bandanpassung manipulieren und detaillierte Information über ein mögliches Elektronengas liefern. Auch das gezielte Einbringen einer δ -doping-Schicht in eine Probe ohne Antiphasengrenzen könnte die gleichen Effekte auf die Phononfrequenzen haben und einen zusätzlichen Betrag zum Verständnis liefern. Eine detaillierte theoretische Analyse könnte Aussagen über die Dichte von homopolaren Bindungen, die für eine effiziente Frequenzkonversion notwendig sind, treffen. Über einen Vergleich der TEM-Bilder wäre dann eine Abschätzung der Stärke dieser Oszillation möglich.

6.3 Zusammenfassung

Gegenstand dieses Kapitels war die Untersuchung des GaP/Si-Grenzfläche mittels Kohärenter Phononenspektroskopie. Dazu wurde zunächst der GaP(001)-Kristall näher untersucht, um diese Erkenntnisse für die Heterostruktur zu verwenden.

Im GaP-Wafer wurde zum ersten Mal experimentell eine LOPC-Mode demonstriert, welche mit einem Lochplasma koppelt. Früherer Raman-Messungen konnten diese Mode nicht detektieren, da die Lochkonzentrationen mit $n < 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ zu gering waren. Zudem konnte über eine Anpassung der LOPC-Frequenz als Funktion der Anregungsintensität eine Dämpfungskonstante des Plasmas ermittelt werden. Bei dem n-dotierten GaP-Wafer liegt diese bei $\gamma = 50 \text{ THz}$.

Durch die Untersuchung der Heterostruktur GaP/Si(001) mittels resonanter Anregung konnte neben den wohlbekannten Festkörpermoden GaP_{LO} , GaP_{LOPC} und Si_{LO} eine weitere, zuvor unbekannte scharfe Mode vermessen werden. Diese Mode tritt ausschließlich bei der Heterostruktur auf und wird deshalb als grenzflächenspezifisch bezeichnet. Es wurde neben der Abhängigkeit der Phononfrequenz von der Anregungsintensität auch das Verhalten der Schwingungsamplitude von der Polarisierung des Anregimpulses untersucht. Die Mode tritt unabhängig von der Anregungsintensität mit gleicher scharfer Linienform bei der Frequenz von 11.0 THz auf und weist eine rein anisotrope Abhängigkeit von der Polarisierung der Anregimpulses auf, wie es auch die nichtpolare Si_{LO} -Mode zeigt. Diese Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass es sich um eine intrinsisch existente Mode handeln muss, welche rein über den ISRS-Mechanismus erzeugt wird. Für die Ursache dieser scharfen Mode wurden mehrere Hypothesen diskutiert, es seien hier die zwei wesentlichen erneut aufgegriffen: Erstens, homopolare Bindungen an der Antiphasengrenze führen dazu, dass sich die zunächst longitudinale Schwingung in eine transversale Gitterschwingung umwandelt. Zweitens, die an abknickenden APBs vorzugsweise homopolaren P-P-Bindungen stellen eine hohe Ladungsträgerdichte bereit, welche den polaren Charakter der LO-Mode aufhebt; in diesem vollständig abgeschirmten Fall nimmt die LO-Mode die Frequenz der TO-Mode an, bleibt aber dennoch eine longitudinale Schwingung. Diese

beiden Hypothesen gilt es sowohl experimentell als auch theoretisch weiterhin gezielt zu adressieren.

6.4 Ausblick: Phononennachweis mit SHG

Neben der linearen Reflektivität kann auch die zweite Harmonische verwendet werden, um kohärente Phononen nachzuweisen; die Phononenspektroskopie kann dann von der Grenzflächensensitivität der optischen Frequenzverdopplung profitieren. In diesem kurzen Ausblick werden erste Ergebnisse als eine Art „proof of principle“ vorgestellt und in die Literatur eingeordnet.

Erfährt ein System eine Anregung mittels ultrakurzer Laserimpulse, so wird neben der linearen Reflektivität auch die nichtlineare Antwort durch die kohärente Gitterschwingung periodisch moduliert ist. Selbst wenn die spektrale Breite möglicher Grenzflächenphononen nicht schmal genug ist, können sie mit dieser Methode selektiv von den Festkörperschwingungen separiert werden. Die Detektion der transienten zweiten Harmonischen liefert den direkten Zugang zu Grenzflächenphononen.

Chang und Mitarbeiter haben mit dieser Methode eine GaInP/GaAs/GaInP-Quantentopfstruktur (engl.: *single quantum well*, SQW) untersucht. Dabei wurden Ergebnisse aus TRSHG-Messungen mit Raman-Messungen und Daten aus transientser Reflektivitätsänderung verglichen [80]. Bei der TRSHG-Messung überlagern schnelle Signaloszillationen einen Anstieg auf der Zeitskala des Anregimpuls und ein Abklingen auf der Pikosekundenzeitskala. Diese sogenannte schnelle Änderung wird, wie auch in anderen Arbeiten dieser Gruppe, subtrahiert und der Ladungsträgerinjektion und der damit verbundenen schnellen Abschirmung der Verarmungszone zugesprochen [79, 143]. Im fouriertransformierten Spektrum können insgesamt sechs Moden identifiziert werden. Neben fünf festkörperartigen Moden, erscheint ein *peak*, der keinem bekannten Festkörperphonon zugeordnet werden kann und in den Spektren der Raman- und linearen CP-Messungen nur schwach als Schulter erkennbar ist. Diese Mode wird einem optischen Grenzflächenphonon zugesprochen, welches an der GaAs/GaInP Heterogrenzfläche lokalisiert ist. Die hohe Intensität bei der TRSHG-Messungen und die Tatsache, dass die Frequenz unbeeinflusst von der Dichte der injizierten Ladungsträger konstant bleibt, spricht für diese Folgerung. Die Arbeit von Chang ist ein eindrucksvolles Beispiel, wie man aus einer Kombination mehrerer Methoden zur Phononenspektroskopie die Herkunft verschiedener Moden determinieren kann. Es wäre deshalb wünschenswert, die Methode der kohärenten Phononenspektroskopie dahingehend auszuweiten, dass neben der linearen Reflektivität auch die zweiten Harmonische detektiert wird, um die Herkunft möglicher Grenzflächenphononen zu verifizieren.

Die zeitliche Breite des anregenden Laserimpulse ist der kritische Faktor bei der Erzeugung kohärenter Phononen. Um eine effiziente Anregung zu erlangen, sollte die

Länge der Laserimpulse höchstens ein Drittel der Periodendauer der Schwingung einnehmen. Die zeitliche Breite der Laserimpulse von ≈ 42 fs ist zu groß, um Schwingungen mit einer Periodendauer von 90 fs $\simeq 11$ THz anzuregen. Mit dem zur Verfügung stehenden Lasersystem können also keine kohärenten Phononen an der Heterogrenzfläche GaP/Si(110) erzeugt werden. Prinzipiell ist dies jedoch möglich; so konnte gezeigt werden, dass bei einer GaAs-Festkörperprobe deutliche Signaloszillationen in der zweiten Harmonischen vermessen werden können. Die Periodendauer von 114 fs $\simeq 8.0$ THz (LO_{GaAs}) und 119 fs $\simeq 8.4$ THz (GaAs-Oxid-Grenzflächenmode) sind ausreichend groß, um sie mit den 42 fs-Impulsen anzuregen. In Abb. 6.12 ist eine solche TRSHG-Messung dargestellt. Auf dem Gesamtsignal ist deutlich ein schnell oszillierender Anteil erkennbar, dieser ist im Inset separat dargestellt. Das Signal variiert um $\pm 0.2\%$. Die Anpassung erfolgte über eine Routine, welche für die Quantenschwebungsspektroskopie verwendet wurde [144]. Die dargestellte Messung an der GaAs/Oxid-Grenzfläche dient lediglich dazu, grundsätzlich bestehende Möglichkeiten aufzuzeigen. Mittels kürzerer Laserimpulse wäre es folglich auch möglich das Modellsystem GaP/Si(001) näher zu untersuchen. Damit könnte die TRSHG nicht nur zur Analyse der elektronischen Antwort der Grenzfläche verwendet werden, sondern auch zur Untersuchung der phononischen Grenzflächeneigenschaften. Eine Korrelation mit den Daten der Transienten Reflektivität könnte das Bild komplettieren.

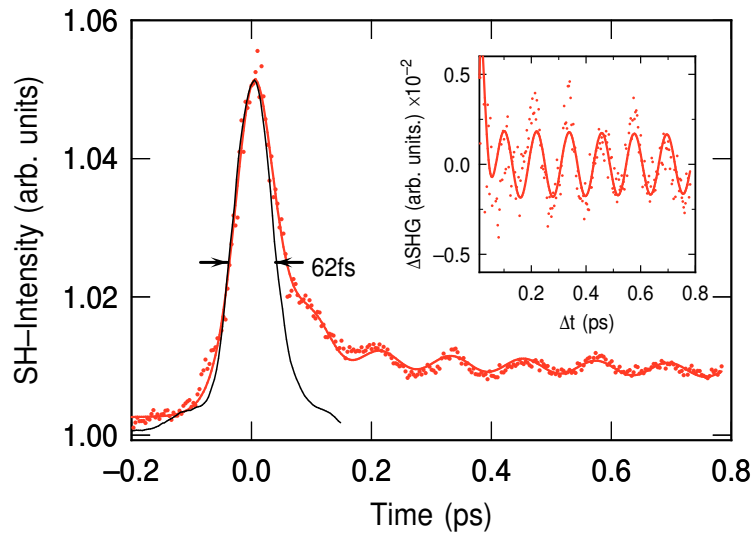


Abb. 6.12: TRSHG an der GaAs/Oxid-Grenzfläche. Der Inset zeigt den oszillierenden Anteil des transienten SH-Signals. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung der Datenpunkte. Die Zwei-Puls-Korrelation ist in schwarz eingezeichnet.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Grenzfläche zwischen Galliumphosphid (GaP) und Silizium(001) (Si), einem polaren, respektive nicht polaren indirekten Halbleiter, mittels nichtlinearer optischer Spektroskopie untersucht. Dabei stand die optische Frequenzverdopplung an der Grenzfläche im Vordergrund. Es konnte gezeigt werden, dass das Signal der Heterostruktur von einem Grenzflächenbeitrag dominiert wird, der bei den beiden Festkörpern nicht messbar ist. Die Rotationsanisotropie hängt zudem sowohl von der Beschaffenheit der Grenzfläche, als auch den Eigenschaften der GaP-Schicht ab. Durch die Korrelation mit Messungen aus der Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *transmission electron microscopy*, TEM) konnte die Sensitivität des 2ω -Signals auf Defekte wie Zwillinge, Galliumtropfen und Antiphasengrenzen demonstriert werden. Durch Analyse der Rotationsanisotropie als Funktion der Schichtdicke kann eine Oszillation des Festkörperbeitrags auf Interferenzeffekte durch Phasenanpassung zurückgeführt werden. Das Grenzflächensignal nimmt hingegen exponentiell mit der Dicke der GaP-Schicht ab, was auf Absorption der zweiten Harmonischen in GaP schließen lässt. Die Ursache des Grenzflächenbeitrags wurde diskutiert: im Allgemeinen führt ein elektrisches Feld zu einem Symmetriebruch in grenzflächennahen Festkörperschichten, und damit zu einem zusätzlichen Beitrag zur zweiten Harmonischen, dem sogenannten EFISH-Beitrag (engl.: *electric field induced second-harmonic*). Es zeigt sich, dass ein elektrisches Feld aufgrund der Bandverbiegung an der Grenzfläche der Heterostruktur die experimentellen Ergebnisse in einem guten Maß erklären kann.

In einem Anrege-/Abfrageaufbau wurde die optische Frequenzverdopplung verwendet, um transiente Phänomene an der Grenzfläche zu untersuchen. Erneut grenzen sich die Ergebnisse der Heterostruktur deutlich von denen der einzelnen Festkörper ab. Die Intensität der zweiten Harmonischen steigt als Funktion der Verzögerung um mehrere Hundert Prozent an, und folgt dann einem komplexen Zerfallsmechanismus. Der systematische Zusammenhang zwischen den Transienten und der Anregeintensität, der Grenzflächenbeschaffenheit sowie der Polarisation des Anregepulses wurde mittels eines Ratengleichungsmodells quantitativ analysiert. Es wurden erste temperaturabhängige Messungen durchgeführt, die rein qualitativ zur Interpretation beitragen. Darüber hinaus konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass das grenzflächenspezifische, transiente Signal selbst bei 65 nm dicken GaP-Schichten gemessen werden

kann. Die Ergebnisse deuten auf einen Ladungstransfer zwischen dem Si-Substrat und GaP-Schicht hin. Der Hauptbeitrag zum zeitabhängigen 2ω -Signal könnte dann ein transientes EFISH-Signal sein. Insbesondere der lineare Zusammenhang zwischen ausgewählten Komponenten des Signals und der eingestrahlten Intensität deuten auf den Aufbau eines Feldes hin. Es wurde ein Modell für eine elektronische Anregung konzipiert. Die Anwesenheit eines Grenzflächenzustands, der einen direkten elektronischen Übergang ins Leitungsband ermöglicht, gilt als wahrscheinlich. Eine nähere spektroskopische Analyse ist jedoch erforderlich.

Untersuchungen der GaP/Si-Heterostruktur mittels kohärenter Phononenspektroskopie lieferten ebenfalls markante Ergebnisse. Die resonante Anregung bei 400 nm brachte eine neue scharfe Mode bei 11 THz hervor, welche weder bei Messungen des oxidierten GaP-Wafers, noch bei Messungen an der Si/SiO₂-Grenzfläche entsteht. Die Frequenz der Mode zeigt keine Änderung mit der Anregintensität und die Amplitude variiert sinusartig bei der Änderung der Polarisierung des anregenden Laserimpulses. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Generationsmechanismus von der stimulierten Ramanstreuung dominiert wird. Es wurden im Wesentlichen zwei Möglichkeiten für die grenzflächenspezifische Mode dargelegt: Eine Frequenzkonversion der longitudinalen Schwingung in eine transversal optische Schwingung und eine vollständig abgeschirmte longitudinal optische Schwingung. Beide Ansätze benötigen für die Argumentation die durch TEM-Messungen gefundene geometrische Form der Antiphasengrenzen. Bei ausgewählten Wachstumsmodi knicken diese auf {111}-Ebenen ab und es kommt zur Ausbildung homopolarer Bindungen. Die veränderten Bindungslängen könnten zu Schwingungskomponenten senkrecht zur Grenzfläche führen, eine transversale Schwingung könnte die Folge sein. Andererseits sind die homopolaren Bindungen vorzugsweise aus Phosphor-Phosphor-Bindungen zusammengesetzt. Diese halten im Mittel ein Viertel Elektron bereit. Die Anzahl der falschen Bindungen wurde in einem einfachen Modell auf Grundlage von TEM-Messungen quantifiziert. Es können große Elektronendichten entstehen, die je nach Größe der Antiphasen sehr lokalisiert an der Grenzfläche vorliegen. Unter Anwesenheit solch großer Elektronendichten verliert der Kristall aufgrund der vollständigen Abschirmung seinen polaren Charakter. Die longitudinale Schwingung würde die Frequenz der transversalen Schwingung annehmen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass die optische Frequenzverdopplung eine ausgesprochen leistungsfähige nichtinvasive Methode zur Untersuchung von einzelnen Halbleitergrenzflächen ist. Die hohe Sensitivität auf Symmetriebrüche ist dabei insbesondere die Stärke dieser Methode; sie kann verwendet werden, um beispielsweise elektrische Felder zu detektieren. Außerdem ermöglichen zeitaufgelöste Messungen den Zugang zu transienten Phänomenen an der inneren Grenzfläche. Obwohl die kohärente Phononenspektroskopie prinzipiell nicht als grenzflächensensitive Methode bekannt ist, konnte eindrucksvoll demonstriert werden, dass für das System GaP/Si die Detektion einer grenzflächenspezifischen Mode möglich ist. Eine Kombination der beiden

Methoden sollte unbedingt verwendet werden, um weitere Erkenntnisse über das Modellsystem GaP/Si und darüber hinaus über Halbleitergrenzflächen im Allgemeinen zu gewinnen. Die Beschaffenheit der Grenzfläche kann durch das epitaktische Wachstum bei tiefen Temperaturen weitreichend manipuliert werden, daraus ergeben sich eine Vielzahl weiterführender Experimente, um das Verständnis dieser inneren Grenzfläche zu schärfen. Dabei ergänzen sich die strukturellen Methoden wie die Transmissions-elektronenmikroskopie und nichtlineare optische Spektroskopie hervorragend.

Kapitel 8

Summary

In this thesis the interface between Gallium Phosphide (GaP) and Silicon (Si), a polar and a nonpolar indirect semiconductor, respectively, has been investigated by means of nonlinear optical spectroscopy. Within the experimental techniques optical second harmonic generation from the interface was most prominent. It has been demonstrated that the second harmonic signal originating from the heterostructure is being dominated by a strong interface contribution which is absent for the pure GaP and Si wafers. The rotational anisotropy depends both on the quality of the interface and the properties of the GaP layer. A correlation with transmission electron microscopy (TEM) data allows for direct demonstration of the sensitivity of this technique on twins, Ga-droplets, and anti-phase domains. Analysis of the rotational anisotropy data as a function of layer thickness results in an oscillating signal which is due to phase matching effects within the GaP bulk. On the other hand, the interface contribution decays exponentially, which is attributed to the absorption within the GaP bulk. The reason for the strong interface contribution has been discussed: generally an electric field leads to a symmetry break within bulk layers, this leads to an additional contribution to the second harmonic light, the so called electric field induced second-harmonic (EFISH). An electric field due to the band alignment within the interface appears to be a good explanation for this additional contribution.

Within a conventional pump-/probe setup the optical second harmonic generation was used in order to investigate transient phenomena at the interface. Again the results for the heterostructure differ remarkably from the single crystals. The second harmonic intensity increases considerably, about several hundreds of percent, as a function of delay. The increase is followed by a complex decay of the signal. A rate equation model was used in order to quantitatively analyse the dependence of the transients on the pump intensity, on the character of the interface and on the polarization of the pump pulse. First temperature dependent measurements have been executed and contributed to the interpretation in a qualitative way. In addition it has been demonstrated impressively that the interface specific transient SH-signal could even be detected for a 65 nm thick film of GaP on Si. The results could be interpreted by means of a charge transfer between the Si substrate and the GaP film. In this case the primary contribution to the 2ω -signal could be a transient EFISH signal. In

particular the linear dependence of selected components of the signal on the pump intensity point to the build-up of an electric field. The formation of an interface state, which allows the direct excitation into the conduction band is very probable. Still, spectroscopic information is needed in order to confirm this hypothesis.

Coherent phonon spectroscopy at the GaP/Si hetero interface provides unexpected results as well. The resonant excitation with 400 nm brought up a totally new sharp oscillation frequency at 11 THz, which was absent for both the oxidized GaP wafer and Si/SiO₂ interface. The frequency of that mode does not show any variation within the pump intensity, but varies sinusoidally with the polarization of the pump pulse. The result suggests that the underlying generation mechanism is dominated by resonant impulsive stimulated Raman scattering. Basically, two options have been discussed for the origin of the sharp interface specific mode: firstly, a frequency conversion from a longitudinal optical mode to a transversal optical mode and secondly, a totally screened longitudinal optical oscillation. Both approaches need the geometrical form of the anti-phase-domains which have been found in TEM measurements. Choosing special growth conditions within metalorganic vapour phase epitaxy forces the domain boundaries, which are formed by homopolar bonds, to tilt on {111}-planes. On the one hand, the modified bonds can give rise to oscillating components normal to the interface, in this way a transversal oscillation would be formed. On the other hand, these homopolar bonds are also known to form in between two phosphorus atoms. On average such a wrong bond leads to an additional quarter electron. The number of wrong bonds has been quantified in an easy model based on the TEM measurements. It is possible to generate high electron densities, which can be localized especially at the interface depending on the size of the anti-phase. The presence of such a high electron density would lead to a complete screening of the polar character of the crystal. The frequency of the longitudinal oscillation would shift towards the frequency of the transversal mode.

The results of this thesis confirm that optical second harmonic generation is a powerful tool in order to investigate single semiconductor hetero interfaces non invasively. The benefit of this method lies in its sensitivity to symmetry breaks, amongst others it can be used as a probe for electric fields. Moreover time resolved measurements enable the investigation of transient phenomena at the internal interface. Though coherent phonon spectroscopy has not been known for a special interface sensitivity, it could be demonstrated impressively that within the GaP/Si model system the detection of an interface specific mode is possible. It is highly recommended to combine both methods in order to gain further information about the GaP/Si interface and even other semiconductor hetero interfaces in general. The manipulation of the interface properties within in the epitaxial growth offers a multitude of further experiments in order to gain a higher level of understanding of this hetero interface. At the same time structural analysis within the TEM serves as an excellent complementary method for the nonlinear optical spectroscopies.

Anhang A

Anhang

A.1 Aufbau kohärente Phononenspektroskopie

In diesem Teil des Anhangs soll auf den im *laboratory of ultrafast dynamics* an der *University of Pittsburgh, USA*, bei Prof. H. Petek, Ph.D., verwendeten experimentellen Aufbau eingegangen werden, der in Abb. A.1 dargestellt ist. Ebenso wie die SHG Messungen wurden auch die Messungen zur Kohärenten Phononenspektroskopie unter Umgebungsbedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Lasersystem besteht aus einem Selbstbau eines Ti:Sapphire Oszillators, und einem SHG-Modul, in dem die zweite Harmonische generiert wird. Diese Laserimpulse werden dann in einen

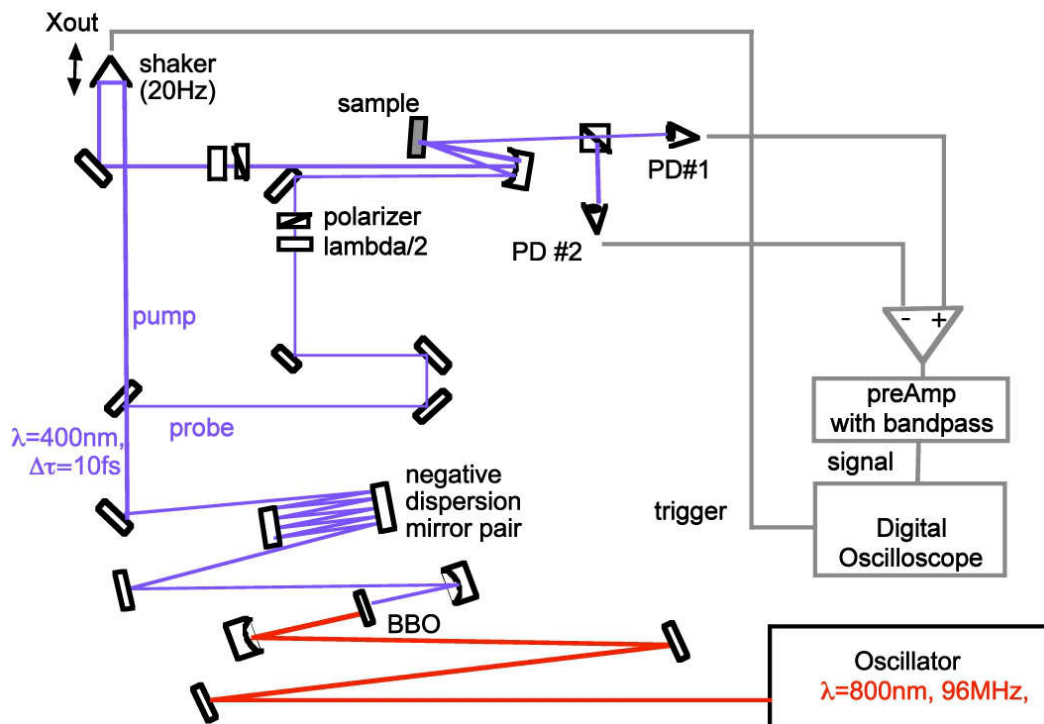


Abb. A.1: Schematische Darstellung des verwendeten Lasersystems mit dem zugehörigen optischen Aufbau [145]. Beschreibung und Erklärung der Abkürzungen siehe Text.

optischen Aufbau zum Messen der transienten Reflektivität eingekoppelt, das Signal wird mittels elektronischer Komponenten gemessen.

Details zum Oszillator kann man in Ref [126] finden es sei hier kurz auf den Laser Aufbau und die Generation der 10 fs – 400 nm-Impulse eingegangen. Nachdem die 70 MHz Laserimpulse mit 800 nm zentraler Wellenlänge und einer spektralen Breite von 137 nm und damit einer zeitlichen Breite von 9 fs im Oszillator generiert wurden, trifft der Strahl auf 4 Spiegel mit negativer Dispersion. Damit wird gewährleistet, das die Impulse beim Auftreffen auf den nichtlinearen Kristall besonders kurz sind. Das SHG Modul besteht aus zwei konkaven dielektrischen Spiegeln mit einer Brennweite von 5 cm und einem Typ I Beta-Bariumborat-Kristall (β -BaB₂O₄; BBO), der genau für eine Frequenzverdopplung von 800 nm geschnitten ist, der Winkel zur Phasenanpassung ist 29.9° und er ist $3 \times 5 \times 0.05$ mm³ groß. Bei einer optimalen Justage werden ungefähr 25% des eingestrahnten Lichts konvertiert. Fokussier- und Kollimierspiegel, sowie der Kristall sind in allen Achsen beweglich befestigt, was eine Justage auf maximale Leistung erleichtert. Um die entstandene Dispersion im 400 nm-Laserimpuls zu kompensieren, werden zwei gechirpte Spiegel (engl.: *negative dispersion mirror*) verwendet, diese sind wie in Abb. A.1 angeordnet. Jeder dieser Spiegel erzeugt eine negative Dispersion von -20 fs² Gruppendispersion (engl.: *group delay dispersion*, GDD) pro Reflexion. Der Strahl wird bis zu acht Mal an den Spiegeln reflektiert. Zwei kleine Glaskeile werden verwendet, um variabel die positive Dispersion anpassen zu können und somit die kürzest möglichen Laserimpulse zu erzeugen.

Der interferometrische Aufbau folgt den Beschreibungen des SHG-Aufbaus, wo ein Strahlenteiler Anrege- und Abfrageimpuls trennt und beide Strahlengänge über Verzögerungsstrecken verlaufen. Dabei kann der Abfragearm sehr bequem mittels Handdreh-schraube verlängert oder verkürzt werden um die Zeitnull und den zeitlichen Überlapp auf der Probe zu finden. Der Anregearm hingegen wird mit einem schnellen Verzögerungsscanner mit einer Amplitude von umgerechnet 15 ps permanent mit einer Frequenz von 10-20 Hz moduliert (*shaker*). Anrege und Abfrageimpuls können separat in Leistung und Polarisierung (engl.: *polarizer*) variiert werden, auch hier werden Polarisator und $\lambda/2$ -Wellenplatte verwendet. Beide Strahlen werden mittels eines konkaven Spiegels mit 5 cm Brennweite auf die Probe fokussiert. Dabei ist darauf zu achten, dass die beiden Strahlen vor der Linse parallel verlaufen. Da jedoch Astigmatismus auftreten kann, sollten die Strahlen mittelpunktsnahe Strahlen sein. Die beiden Strahlen fallen nahezu normal zur Oberfläche ein und der reflektierte Abfragestrahl wird auf eine Fotodiode (engl.: *photodiode*, PD) gerichtet. Es können nun zwei Detektionsarten verwendet werden. Beim sogenannten „*electro-optical sampling*“ wird der reflektierte Strahl mit einem Polarisationsstrahlteiler in Parallel- und Horizontalkomponente getrennt. Beide Komponenten werden mit separaten Dioden detektiert (PD#1 und PD#2). Dabei wird eine entgegengesetzte Spannung angelegt, um Photoströme mit entgegengesetzter Polarität zu generieren. Die beiden Signale werden addiert um eine mögliche Laserschwankung, sowie die isotrope Komponente zu entfernen. Diese

anisotrope Komponente des Signals wird dann verstärkt und von einem Oszilloskop, welches mit dem *shaker* getriggert wird, gemessen. Die Verstärkung läuft dabei in zwei Stufen ab: zunächst wird der resultierende Diodenstrom durch einen *variable gain high speed current amplifier* (Model DHPCA-100, FEMTO, Berlin) verstärkt und das generierte Signal im *low-noise voltage amplifier* (Model SR560, STANFORD RESEARCH, INC.) weiter verstärkt. Die Hauptaufgabe des zweiten Verstärkers ist die Filterung des verstärkten Signals mittels variabler Tief- und Hochpass-Einstellungen. Bei der zweiten Detektionsmethode wird die Reflektivität der Probe ungeachtet der Polarisation detektiert und das Differenzsignal zum Abfrageimpuls vor der Probe gebildet und verstärkt.

Die Zeitachse wird mittels eines Mach-Zehnder-Interferometers kalibriert. Die Spotgröße wird über die Rasierklingen-Methode bestimmt und beträgt $\approx 25 \mu\text{m}$; weiterführende Details sind Ref. [126] zu entnehmen.

A.2 Optische Übergänge in GaP und Si

Eine genaue Betrachtung der optischen Spektren lässt Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften zu. Photonen können mit Gitterschwingungen (Phononen) und elektronischen Zuständen an Gitterdefekten interagieren folglich erlauben optische Techniken Zugang zu diesen Effekten.

Bei optischen Prozesse unterscheiden man grundsätzlich zwischen solchen, die eine große Wechselwirkung mit dem Festkörper erfordern und solchen, die auf eher schwachen Wechselwirkungen beruhen. Zu letzteren zählen vor allem die Reflexion und Absorption, die zu den stärksten optischen Prozessen gehören und nur die niedrigste Ordnung der Wechselwirkung zwischen eingestrahelter elektromagnetischer Welle und der elementaren Anregung innerhalb des Festkörpers erfordert. Anders hingegen nichtlineare Prozesse, wie optische Frequenzverdopplung, die höhere Ordnungen an Wechselwirkungen erfordern. Der transmittierte Anteil einer elektromagnetischen Welle kann zum einen absorbiert werden und zum Aussenden anderer Frequenzen führen, man redet von Photolumineszenz, die hier nicht näher behandelt wird. Zum anderen kann die Welle an Defekten sowohl dynamischer als auch statischer Natur gestreut werden was mit dem Überbegriff Brillouin-Streuung bezeichnet wird. Kommt es zu einer Wechselwirkung mit anderen elementaren Anregungsformen wie Phononen oder Plasmonen so spricht man von Ramanstreuung.

Bei der Berechnung der Bandstruktur von Halbleitern gibt es unterschiedliche Ansätze. Mit verschiedenen Methode können Bänder berechnet werden und somit kann im kompletten k -Raum eine Aussage über die Bandstruktur getroffen werden. Es werden immer spezielle Punkte im reziproken Raum ausgewählt, die letztlich Ursprung verschiedener Übergänge sind. Für GaP und Silizium sind die Bandstrukturen, die aus solchen Berechnungen folgen, gemeinsam mit der Logarithmische Ableitung der

Reflektivität in Abb. 2.4 in Kapitel 2.1.3 dargestellt. Die jeweiligen speziellen Punkte im k -Raum folgen den Abkürzungen in der Abbildung. Im Allgemeinen wird elektromagnetische Strahlung, die eine niedrigere Energie als die fundamentale optische Bandlücke hat, nicht absorbiert. Bei indirekten Halbleitern kann jedoch, unterhalb der Bandlücke am Γ -Punkt, mittels Generation oder Absorption eines Phonons ein optischer Übergang generiert werden und somit die Absorption an diesen Punkten des Spektrums größer Null sein. Generell wird der Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband jedoch durch die Symmetrie des vorliegenden Anfangs- sowie Endzustand bestimmt. Ein optischer Übergang kann nur geschehen, wenn besagte Zustände eine unterschiedliche Parität haben, das heißt eine Änderung des Drehimpulses muss einhergehen ($\Delta l = \pm 0$). Die Paritäten der Zustände sind jedoch allein aus Symmetriebetrachtungen festgelegt und können unter Zuhilfenahme der Gruppentheorie auf verständliche Weise bestimmt werden. Details dazu sind im Yu/Cardona ausführlich aufgeführt und sollten dort nachgelesen werden [53]. Die wichtigsten beteiligten Punkte sind für den GaP- und Si-Kristall im Wesentlichen der Γ -, L - und X -Punkt. Für die Diamantstruktur, sowie den allgemeinen Zinkblende-Kristall ergeben sich die in Tab. A.1 aufgelisteten Paritäten der vorliegenden Bänder (dabei werden nur die Bänder aufgeführt, welche Bestandteil gewisser optischer Übergänge sind).

	Si-Band	Parität	GaP-Band	Parität
Γ -Punkt	Γ_1	+	Γ_1	+
	Γ_2	+	Γ_2	+
	Γ_{12}	+	Γ_{12}	+
	Γ_{25}	−	Γ_{15}	−
	Γ_{15}	−	Γ_{25}	−
	Γ'_1	−		
	Γ'_2	−		
	Γ'_{12}	−		
	Γ'_{25}	+		
	Γ'_{15}	+		
X -Punkt	X_1	+	X_1	+ / −
	X_2		X_2	
	X_3		X_3	− / +
	X_4	−	X_4	
L -Punkt	L_1	+	L_1	+
	L_2	+	L_2	−
	L_3	−	L_3	−

Tab. A.1: Paritäten der einzelnen Bänder die sich aus Symmetrieüberlegungen ergeben.

	Übergang	Bänder	Parität	Symmetrie	Energie in eV	Temp. in K
Si	E_0	$\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$	$+\rightarrow -$	$s \rightarrow p$	3.34	300
	$E_0 + \Delta_0$	$\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$	$+\rightarrow -$	$s \rightarrow p$	3.38	300
	E'_0	$\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma'_2$	$+\rightarrow -$	$s \rightarrow p$	4.21	300
	E_1	$L'_3 \rightarrow L_1$	$-\rightarrow +$	$p \rightarrow s$	3.40	300
	E_2	$X_4 \rightarrow X_1$	$-\rightarrow +$	$p \rightarrow s$	4.330	90
GaP	E_0	$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	$-\rightarrow +$	$p \rightarrow s$	2.78	300
	$E_0 + \Delta_0$	$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	$-\rightarrow +$	$p \rightarrow s$	2.86	300
	E'_0	$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_2$	$-\rightarrow +$	$p \rightarrow s$	4.87	80
	E_1	$L_3 \rightarrow L_1$	$-\rightarrow +$	$p \rightarrow s$	3.91	80
	E_2	$X_5 \rightarrow X_1$	$+\rightarrow -$	$s \rightarrow p$	5.12	300

Tab. A.2: Optische Übergänge und deren Energien bei den jeweiligen Temperaturen. Experimentelle Daten entnommen aus der Zusammenstellung in Ref. [40].

In Tab. A.2 sind die möglichen Übergänge im Silizium, sowie Galliumphosphid-Festkörper und die benötigten Energien aufgelistet. Die Übergänge sind alle direkter Natur und treten an den unterschiedlichen Punkten im k -Raum auf. Ebenso sind auch die oben erwähnten indirekten Übergänge möglich, welche hier nicht aufgelistet sind. Wie schnell deutlich wird, reicht die Energie von 1.5 eV des anregenden Laserfeldes nicht aus, um einen direkten Übergänge zu erzeugen. Zudem sind dies die reinen Festkörperbänder und auch Festkörperübergänge für den GaP- und den Si-Festkörper, beim Ausbilden neuer Bindungen an der Grenzfläche ist es jedoch wahrscheinlich, dass sich neue Zustände Ausbilden, sogenannte Grenzflächenzustände. Eine genaue Analyse der energetischen Lage dieser Zustände ist allerdings auf der Basis der Festkörperbänder nicht möglich, da man weder Aussage über das Alignment der Bänder noch über die genaue chemische Zusammensetzung der Grenzfläche treffen kann.

Die aufgeführten Tabellen sollen ausschließlich als Übersicht der Festkörperübergänge verstanden werden.

A.3 Probentabelle

In der angefügten Tabelle sind alle verwendeten Proben und deren Wachstumsdetails aufgelistet. Es sind zudem die im Text verwendeten Abkürzungen aufgeführt. Bei den Proben oberhalb des ersten Strichs handelt es sich um die Nukleationsschichten, welche größtenteils mittels FME-Modus (*flow rate modulated epitaxy*) bei einer Probentemperatur von 450° gewachsen wurden. Bei den Heteroschichten, welche unterhalb der horizontalen Linie aufgezählt werden, wurde nach dem Aufbringen der Nukleationsschicht bei $T_{\text{sample}} = 450^\circ$ die Überschicht im kontinuierlichen Modus bei $T_{\text{sample}} = 650^\circ$ aufgebracht.

Diese Übersicht soll als eine Arte Nachschlagewerk gesehen werden und umfasst deshalb die große Anzahl an Probenparametern. Neben der vom STRL verwendeten Abkürzungen ist die mittels XRD bestimmte Dicke d aufgeführt und, sofern der FME-Modus verwendet wurde, die Wachstumsrate in Monolagen pro Zyklus. Zudem werden Angaben über die Partialdrücke von Tertiärbutylphosphin (TBP) und Triethylgallium (TEGa) und das sich daraus ergebende V/III-Verhältnis gemacht. Die Angaben in Prozent haben als Grundlage (100%) die Werte 0.91 mbar für TBP und 7.59×10^{-3} mbar für TEGa, diese Werte dienen dem internen Vergleich. Es sind außerdem Charakteristika der Antiphasen aufgeführt, wie sie aus TEM-Messungen extrahiert wurden. Der Fehlschnitt des Substrats, die Terminierung der Grenzfläche, das Verhältnis zwischen Haupt- und Antiphase und die in dieser Arbeit eingeführten und verwendeten Abkürzungen sind ebenfalls aufgelistet. Alle Substrate sind mit Phosphor n-dotiert, lediglich 15811 ist mit Antimon n-dotiert.

Sample #	d /nm	ML /Cycle	TBP /(mbar)	/%	TEGa /(μ bar)	/%	Ratio V/III	Nature of APD	Miscut Subt/ $^\circ$	Inter- face	Ratio MP/AP	Abriviation
16062	4.49	0.97	0.91	100	5.43	70	171	straight	0.1	Ga	-	FME0.97Ml
16063	3.85	0.83	0.91	100	3.03	40	300	straight	0.1	Ga	-	FME0.83ML
16064	0.82	0.20	0.91	100	0.76	10	1200	straight	0.1	Ga	-	FME0.2ML
16067	3.85	0.83	0.09	10	3.03	40	30	Ga-droplets	0.1	Ga	-	FME0.83ML-LP
16071	0.93	0.20	0.91	100	0.76	10	1200	straight	0.1	Ga	-	CGM10
17211	1.63	-	0.91	100	5.43	70	171	straight	0.1	-	-	CGM70
15945	4.50	1.37	0.91	100	7.59	100	120	Ga-droplets	0.1	Ga	-	FME1.3ML
17155	16.00	-	0.94	100	5.43	70	178	pyramids	0.1	Ga	90/10	
17156	35.00	-	0.94	100	5.43	70	178	pyramids	0.1	Ga	90/10	
17158	45.00	-	0.94	100	5.43	70	178	pyramids	0.1	Ga	90/10	
16009	65.00	-	0.92	100	5.43	70	171	pyramids	0.1	Ga	90/10	
15844	55.00	-	0.91	100	7.59	100	120	straight	0.1	Ga	90/10	
14903	57.00	-	0.56	60	7.09	100	80	straight	-	Ga	50/50	
16009	65.00	-	0.92	100	5.43	70	171	pyramids P	0.1	Ga	90/10	
16518	70.00	-	0.94	100	5.31	70	178	small at int	0.1	P	90/10	
15811	45.00	-	0.91	100	7.59	100	120	small at int	2.0	Ga	100/0	
Si/SiO2	∞											
GaP waf.	∞											
SI GaP	∞											
GaAs waf.	∞											

Tab. A.3: Auflistung aller verwendeter Proben und deren Eigenschaften wie die Dicke d , die Wachstumsrate in Monolagen pro Zyklus, der TBP-Druck und der TEGa-Druck jeweils in mbar und Prozent, das V/III-Verhältnis, die Form der APBs, der Fehlschnitt des Substrats, die Terminierung der Grenzfläche und das Hauptphase/Antiphase-Verhältnis. Zudem sind die im Text verwendeten Abkürzungen aufgeführt. Im oberen Teil der Tabelle wurde lediglich die Nukleationsschicht aufgebracht, Details siehe Text. Alle Substrate sind mit Phosphor n-dotiert, lediglich 15811 ist mit Antimon n-dotiert. Der gemessenen Widerstand beträgt 0.007-0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. R. Shen, *Optical Second Harmonic Generation at Interfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 327 (1989).
- [2] T. F. Heinz, in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, edited by H.-E. Ponath and G. I. Stegeman (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991), pp. 353–416.
- [3] G. A. Reider and T. F. Heinz, in *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995), pp. 415–70.
- [4] T. Stehlin, M. Feller, P. Guyot-Sionnest, and Y. R. Shen, *Optical 2nd-Harmonic Generation as a Surface Probe for Noncentrosymmetric Media*, Opt. Lett. **13**, 389 (1988).
- [5] J. A. Prybyla, H. W. K. Tom, and G. D. Aumiller, *Femtosecond Time-Resolved Surface-Reaction: Desorption of CO from Cu(111) in less than 325 fs*, Phys. Rev. Lett. **68**, 503 (1992).
- [6] I. L. Shumay and U. Höfer, *Phase Transformations of an InSb Surface Induced by Strong Femtosecond Laser Pulses*, Phys. Rev. B **53**, 15878 (1996).
- [7] Y. M. Chang, L. Xu, and H. W. K. Tom, *Observation of Coherent Surface Optical Phonon Oscillations by Time-Resolved Surface Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4649 (1997).
- [8] C. Voelkmann, M. Mauerer, W. Berthold, and U. Höfer, *Second-Harmonic Diffraction from a Transient Population Grating of Silicon Dangling Bonds*, Phys. Stat. Sol. (a) **175**, 169 (1999).
- [9] C. Voelkmann, M. Reichelt, T. Meier, S. W. Koch, and U. Höfer, *Five-Wave-Mixing Spectroscopy of Ultrafast Electron Dynamics at a Si(001) Surface*, Phys. Rev. Lett. **92**, 127405 (2004).
- [10] M. Mauerer, I. L. Shumay, W. Berthold, and U. Höfer, *Ultrafast Carrier Dynamics in Si(111)7×7 Dangling-Bonds Probed by Time-Resolved Second-Harmonic Generation and Two-Photon Photoemission*, Phys. Rev. B **73**, 245305 (2006).

- [11] W. A. Tisdale, K. J. Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil, and X. Y. Zhu, *Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals*, Science **328**, 1543 (2010).
- [12] W. L. Chan, M. Ligges, A. Jailaubekov, L. Kaake, L. Miaja-Avila, and X. Y. Zhu, *Observing the Multiexciton State in Singlet Fission and Ensuing Ultrafast Multielectron Transfer*, Science **334**, 1541 (2011).
- [13] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, J. R. Tritsch, W. L. Chan, N. Sai, R. Gearba, L. G. Kaake, K. J. Williams, K. Leung, P. J. Rossky, and X. Y. Zhu, *Hot Charge-Transfer Excitons set the Time Limit for Charge Separation at Donor/Acceptor Interfaces in Organic Photovoltaics*, Nat. Mater. **12**, 66 (2013).
- [14] H. Park, M. Gutierrez, X. Wu, W. Kim, and X. Y. Zhu, *Optical Probe of Charge Separation at Organic/Inorganic Semiconductor Interfaces*, J. Phys. Chem. C **117**, 10974 (2013).
- [15] O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, J. I. Dadap, and M. C. Downer, *Dc-Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation Studies of Surfaces and Buried Interfaces of Column IV Semiconductors*, Laser Phys. **6**, 1142 (1996).
- [16] O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, A. V. Melnikov, E. D. Mishina, A. N. Rubtsov, M. H. Anderson, P. T. Wilson, H. ter Beek, X. F. Hu, J. I. Dadap, and M. C. Downer, *DC-Electric-Field-Induced and Low-Frequency Electromodulation Second-Harmonic Generation Spectroscopy of Si(001)-SiO₂ Interfaces*, Phys. Rev. B **60**, 8924 (1999).
- [17] I. Nemeth, B. Kunert, W. Stolz, and K. Volz, *Heteroepitaxy of GaP on Si: Correlation of Morphology, Anti-Phase-Domain Structure and MOVPE Growth Conditions*, J. Cryst. Growth **310**, 1595 (2008).
- [18] B. Kunert, I. Nemeth, S. Reinhard, K. Volz, and W. Stolz, *Si(001) Surface Preparation for the Antiphase Domain Free Heteroepitaxial Growth of GaP on Si Substrate*, Thin Solid Films **517**, 140 (2008).
- [19] K. Volz, A. Beyer, W. Witte, J. Ohlmann, I. Nemeth, B. Kunert, and W. Stolz, *GaP-Nucleation on Exact Si(001) Substrates for III/V Device Integration*, J. Cryst. Growth **315**, 37 (2011).
- [20] A. Beyer, I. Nemeth, S. Liebich, J. Ohlmann, W. Stolz, and K. Volz, *Influence of Crystal Polarity on Crystal Defects in GaP Grown on Exact Si(001)*, J. Appl. Phys. **109**, 083529 (2011).
- [21] A. Beyer, J. Ohlmann, S. Liebich, H. Heim, G. Witte, W. Stolz, and K. Volz, *GaP Heteroepitaxy on Si(001): Correlation of Si-Surface Structure, GaP Growth Conditions, and Si-III/V Interface Structure*, J. Appl. Phys. **111**, 083534 (2012).

- [22] A. Beyer, B. Haas, K. I. Gries, K. Werner, M. Luysberg, W. Stolz, and K. Volz, *Atomic Structure of (110) Anti-Phase Boundaries in GaP on Si(001)*, Appl. Phys. Lett. **103**, 032107 (2013).
- [23] J. Ohlmann, *Herstellung und Charakterisierung von metamorphen Pufferschichten für Ga(AsP)-Tandem-Solarzellen auf Si*, , Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [24] S. Liebich, M. Zimprich, A. Beyer, C. Lange, D. J. Franzbach, S. Chatterjee, N. Hossain, S. J. Sweeney, K. Volz, B. Kunert, and W. Stolz, *Laser Operation of Ga(NAsP) Lattice-Matched to Silicon(001) Substrate*, Appl. Phys. Lett. **99**, 071109 (2011).
- [25] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *Band Parameters for III-V Compound Semiconductors and their Alloys*, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [26] *Structure and Technology Research Laboratories*, STRL (private communication).
- [27] P. M. J. Maree, R. I. J. Olthof, J. W. M. Frenken, J. F. van der Veen, C. W. T. Bulle-Lieuwma, M. P. A. Vieggers, and P. C. Zalm, *Silicon Strained Layers Grown on GaP(001) by Molecular-Beam Epitaxy*, J. Appl. Phys. **58**, 3097 (1985).
- [28] P. M. J. Maree, J. C. Barbour, J. F. van der Veen, K. L. Kavanagh, C. W. T. Bulle-Lieuwma, and M. P. A. Vieggers, *Generation of Misfit Dislocations in Semiconductors*, J. Appl. Phys. **62**, 4413 (1987).
- [29] H. Döscher, T. Hannappel, B. Kunert, A. Beyer, K. Volz, and W. Stolz, *In Situ Verification of Single-Domain III-V on Si(100) Growth Via Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **93**, 172110 (2008).
- [30] H. Döscher, B. Kunert, A. Beyer, O. Supplie, K. Volz, W. Stolz, and T. Hannappel, *In Situ Antiphase Domain Quantification Applied on Heteroepitaxial GaP Growth on Si(100)*, J. Vac. Sci. Technol. B **28**, C5H1 (2010).
- [31] H. Döscher, O. Supplie, S. Bruckner, T. Hannappel, A. Beyer, J. Ohlmann, and K. Volz, *Indirect in Situ Characterization of Si(100) Substrates at the Initial Stage of III-V Heteroepitaxy*, J. Cryst. Growth **315**, 16 (2011).
- [32] H. Döscher, B. Borkenhagen, G. Lilienkamp, W. Daum, and T. Hannappel, *III-V on Silicon: Observation of Gallium Phosphide Anti-Phase Disorder by Low-Energy Electron Microscopy*, Surf. Sci. **605**, L38 (2011).
- [33] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer, Heidelberg, Deutschland, 2009, 7. Auflage).

- [34] S. Hunklinger, *Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, München, Deutschland, 2007).
- [35] H. Kroemer, *Polar-on-Nonpolar Epitaxy*, J. Cryst. Growth **81**, 193 (1987).
- [36] A. Beyer, *Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Galliumphosphid auf Silizium*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [37] W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop, and R. W. Grant, *Polar Heterojunction Interfaces*, Phys. Rev. B **18**, 4402 (1978).
- [38] C. W. T. Bulle-Lieuwma and M. P. A. Vieggers, *Misfit Structure of MBE Grown Silicon on Galliumphosphide by means of High-Resolution Electron-Microscopy*, Ultramicroscopy **15**, 395 (1984).
- [39] R. Federation, <http://www.ioffe.ru>, (2014).
- [40] *Landolt-Börnstein, Neue Serie* (Springer-Verlag, Berlin, 1985), Vol. III/41 A1b, pp. 0–3673.
- [41] K. S. Sieh and P. V. Smith, *A Localized Orbital Description of Si Using Non-Local Potentials*, Phys. Status Solidi B-Basic Res. **129**, 259 (1985).
- [42] F. Solal, G. Jezequel, F. Houzay, A. Barski, and R. Pinchaux, *Angle Resolved Photoemission Valence Band Dispersions $E(k)$ for GaP*, Solid State Commun. **52**, 37 (1984).
- [43] R. R. L. Zucca and Y. R. Shen, *Wavelength-Modulation Spectra of some Semiconductors*, Phys. Rev. B **1**, 2668 (1970).
- [44] S. E. Stokowski and D. D. Sell, *Reflectivity and $(dR/dE)/R$ of GaP between 2.5 and 6.0 eV*, Phys. Rev. B **5**, 1636 (1972).
- [45] W. Mönch, P. Koke, and S. Krueger, *On the Electronic Structure of Clean, 2×1 Reconstructed Silicon(001) Surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 313 (1981).
- [46] D. Norman, I. T. McGovern, and C. Norris, *Surface-States on Gallium-Phosphide*, Phys. Lett. A **63**, 384 (1977).
- [47] W. Schmidt, J. Bernholc, and F. Bechstedt, *(001) Surfaces of GaP and InP: Structural Motifs, Electronic States and Optical Signatures*, Appl. Surf. Sci. **166**, 179 (2000).
- [48] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer, Berlin, 1995), Vol. 26.

- [49] R. Dingle, H. L. Strömer, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices*, Appl. Phys. Lett. **33**, 665 (1978).
- [50] P. Perfetti, F. Patella, F. Sette, C. Quaresima, C. Capasso, A. Savoia, and G. Margaritondo, *Experimental Study of the GaP-Si Interface*, Phys. Rev. B **30**, 4533 (1984).
- [51] I. Sakata and H. Kawanami, *Band Discontinuities in Gallium Phosphide/Crystalline Silicon Heterojunctions Studied by Internal Photoemission*, Applied Physics Express **1**, 091201 (2008).
- [52] C. G. V. de Walle and J. Neugebauer, *Universal Alignment of Hydrogen Levels in Semiconductors, Insulators and Solutions*, Nature **423**, 626 (2003).
- [53] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Heidelberg, Deutschland, 1999).
- [54] W. Daum, H. J. Krause, U. Reichel, and H. Ibach, *Identification of Strained Silicon Layers at Si-SiO₂ Interfaces and Clean Si Surfaces by Nonlinear Optical Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1234 (1993).
- [55] G. Lüpke, D. J. Bottomley, and H. M. van Driel, *SiO₂/Si Interfacial Structure on Vicinal Si(100) Studied with Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. B **47**, 10389 (1993).
- [56] J. E. Sipe, D. J. Moss, and H. M. van Driel, *Phenomenological Theory of Optical 2nd-Harmonic and 3rd-Harmonic Generation from Cubic Centrosymmetric Crystals*, Phys. Rev. B **35**, 1129 (1987).
- [57] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [58] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y. R. Shen, *General-Considerations on Optical 2nd-Harmonic Generation from Surfaces and Interfaces*, Phys. Rev. B **33**, 8254 (1986).
- [59] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, and Y. R. Shen, *Spectroscopy of Molecular Monolayers by Resonant Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. Lett. **48**, 478 (1982).
- [60] U. Höfer, *Nonlinear Optical Investigations of the Dynamics of Hydrogen Interaction with Silicon Surfaces*, Appl. Phys. A **63**, 533 (1996).
- [61] D. Guidotti, T. A. Driscoll, and H. J. Gerritsen, *2nd Harmonic-Generation in Centro-Symmetric Semiconductors*, Solid State Commun. **46**, 337 (1983).

- [62] H. W. K. Tom, T. F. Heinz, and Y. R. Shen, *2nd-Harmonic Reflection from Silicon Surfaces and its Relation to Structural Symmetry*, Phys. Rev. Lett. **51**, 1983 (1983).
- [63] M. Mauerer, *Frequenzverdopplung ultrakurzer Laserimpulse an hochangeregten Siliziumoberflächen und physisorbierten Edelgasen*, Dissertation, Technische Universität München, August 1996.
- [64] G. Schmitt, *Untersuchungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Siliziumoberflächen im nahen Infrarot: Frequenzabhängigkeit und mikroskopische Mechanismen*, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [65] R. W. J. Hollering, *Angular-Dependence of Optical 2nd-Harmonic Generation at a Ge(111) Surface*, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **8**, 374 (1991).
- [66] O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, E. D. Mishina, A. N. Rubtsov, C. W. van-Hasselt, M. A. C. Devillers, and T. Rasing, *Dc-Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation in Si(111)-SiO₂-Cr Metal-Oxide-Semiconductor Structures*, Phys. Rev. B **54**, 1825 (1996).
- [67] W. A. Tisdale, K. J. Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil, and X. Y. Zhu, *Supporting Online Material for Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals*, Science **328**, 1543 (2010).
- [68] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 1 ed. (Academic Press, Boston, 1992).
- [69] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirliman, *Femtosecond-Time-Resolved Surface Structural Dynamics of Optically Excited Silicon*, Phys. Rev. Lett. **51**, 900 (1983).
- [70] H. W. K. Tom, G. D. Aumiller, and C. H. Britocruz, *Time-Resolved Study of Laser-Induced Disorder of Si Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1438 (1988).
- [71] S. V. Govorkov, I. L. Shumai, W. Rudolph, and T. Schröder, *Initial-Stages of the Melting of a GaAs Surface by Femtosecond Laser-Pulses - Study by 2nd-Harmonic-Generation Method*, Jetp Letters **52**, 117 (1990).
- [72] P. Saeta, J. K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur, *Ultrafast Electronic Disorder During Femtosecond Laser Melting of GaAs*, Phys. Rev. Lett. **67**, 1023 (1991).
- [73] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde, *Ultrafast Laser-Induced Order-Disorder Transitions in Semiconductors*, Phys. Rev. B **51**, 14186 (1995).

- [74] J. M. Lantz and R. M. Corn, *Time-Resolved Optical 2nd-Harmonic Generation Measurements of Picosecond Band Flattening Processes at Single-Crystal TiO₂ Electrodes*, J. Phys. Chem. **98**, 9387 (1994).
- [75] J. Hohlfeld, U. Conrad, and E. Matthias, *Does Femtosecond Time-Resolved Second-Harmonic Generation Probe Electron Temperatures at Surfaces?*, Appl. Phys. B-Lasers Opt. **63**, 541 (1996).
- [76] U. Höfer, *Time-resolved coherent spectroscopy of surface states*, Appl. Phys. B **68**, 383 (1999).
- [77] A. Nahata and T. F. Heinz, *Detection of Freely Propagating Terahertz Radiation by Use of Optical Second-Harmonic Generation*, Opt. Lett. **23**, 67 (1998).
- [78] J. I. Dadap, J. Shan, A. S. Weling, J. A. Misewich, A. Nahata, and T. F. Heinz, *Measurement of the Vector Character of Electric Fields by Optical Second-Harmonic Generation*, Opt. Lett. **24**, 1059 (1999).
- [79] Y. M. Chang, L. Xu, and H. W. K. Tom, *Coherent Phonon Spectroscopy of GaAs Surfaces Using Time-Resolved Second-Harmonic Generation*, Chem. Phys. **251**, 283 (2000).
- [80] Y. M. Chang, H. H. Lin, C. T. Chia, and Y. F. Chen, *Observation of Coherent Interfacial Optical Phonons in GaInP/GaAs/GaInP Single Quantum Wells*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2548 (2004).
- [81] U. Bovensiepen, H. Petek, and M. Wolf, *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces* (Wiley-VCH, Hoboken, New Jersey, 2010).
- [82] A. K. Sood, W. Kauschke, J. Menendez, and M. Cardona, *Resonance Raman-Scattering by Optical Phonons in GaAs near the E_0 Band-Gap*, Phys. Rev. B **35**, 2886 (1987).
- [83] J. Menendez and M. Cardona, *Interference Effects - a Key to Understanding Forbidden Raman-Scattering by LO Phonons in GaAs*, Phys. Rev. B **31**, 3696 (1985).
- [84] W. Kauschke, V. Vorlicek, and M. Cardona, *Resonant Raman-Scattering in GaP - Excitonic and Interference Effects near the E_0 and $E_0 + \Delta_0$ Gaps*, Phys. Rev. B **36**, 9129 (1987).
- [85] K. Ishioka, A. K. Basak, and H. Petek, *Allowed and Forbidden Raman Scattering Mechanisms for Detection of Coherent LO Phonon and Plasmon-Coupled Modes in GaAs*, Phys. Rev. B **84**, 235202 (2011).

- [86] A. Pinczuk, G. Abstreiter, R. Trommer, and M. Cardona, *Resonance Enhancement of Raman-Scattering by Electron-Gas Excitations of N-GaAs*, Solid State Commun. **30**, 429 (1979).
- [87] I. Yokota, *On the Coupling between Optical Lattice Vibrations and Carrier Plasma Oscillations in Polar Semiconductors*, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 2075 (1961).
- [88] A. Mooradia and A. L. M. Whorte, *Polarization and Intensity of Raman Scattering from Plasmons and Phonons in Gallium Arsenide*, Phys. Rev. Lett. **19**, 849 (1967).
- [89] R. Fukasawa and S. Perkowitz, *Damped Longitudinal Optical Phonon-Hole Plasmon Modes in p-type GaAs*, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 132 (1996).
- [90] G. Irmer, M. Wenzel, and J. Monecke, *Light Scattering by a Multicomponent Plasma Coupled with Longitudinal-Optical Phonons: Raman Spectra of p-Type GaAs:Zn*, Phys. Rev. B **56**, 9524 (1997).
- [91] A. Damm, *Untersuchung der Elektronendynamik von Si(111) 7×7 und Entwicklung eines Flugzeitspektrometers für die zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2011.
- [92] C. Heyl, *High-Order Harmonic Generation at 100 kHz Repetition Rate for Time-Resolved Two-Photon Photoemission*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2010.
- [93] *Coherent Mira Seed Laser Operator's Manual*, Coherent, Inc., Santa Clara, USA, 1996.
- [94] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Optics and Photonics, San Diego, California, 1996).
- [95] *Coherent RegA Model 9050 Laser Operator's Manual*, Coherent, Inc., Santa Clara, USA, 1997.
- [96] S. Uebbing, *Aufbau eines Referenzarms für die Optische Frequenzverdopplung*, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2011.
- [97] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 2002-2003).
- [98] H. M. van Driel, *Kinetics of High-Density Plasmas Generated in Si by 1.06- and 0.53 μm Picosecond Laser Pulses*, Phys. Rev. B **35**, 8166 (1987).

- [99] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, *Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2248 (1995).
- [100] T. Y. Choi, D. J. Hwang, and C. P. Grigoropoulos, *Femtosecond Laser Induced Ablation of Crystalline Silicon upon Double Beam Irradiation*, Appl. Surf. Sci. **197**, 720 (2002).
- [101] J. F. Ready, in *Effects of High-Power Laser Radiation*, edited by J. F. Ready (Academic Press New York 0125839502, Orlando, 1971), pp. 68–125, höfer 04/10.
- [102] W. Zinth and H. Körner, *Optik, Quantenphänomene und Aufbau der Atome, Physik : Einführungskurs für Studierende der Naturwissenschaften und Elektrotechnik* (Oldenbourg, München; Wien, 1998).
- [103] D. J. Chadi, *Stabilities of Single-Layer and Bilayer Steps on Si(001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1691 (1987).
- [104] S. Oberhoff, *Morphologie innerer Grenzflächen in verdünnten stickstoffhaltigen III/V-Materialsystemen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [105] T. A. Germer, K. W. Kolasinski, J. C. Stephenson, and L. J. Richter, *Depletion-Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation near Oxidized GaAs(001) Surfaces*, Phys. Rev. B **55**, 10694 (1997).
- [106] J. Qi, M. S. Yeganeh, I. Koltover, A. G. Yodh, and W. M. Theis, *Depletion-Electric-Field-Induced Changes in 2nd-Harmonic Generation from GaAs*, Phys. Rev. Lett. **71**, 633 (1993).
- [107] G. L. Richmond, *Characterization of the Silver-Aqueous Electrolyte Interface by Optical Second Harmonic Generation*, Langmuir **2**, 132 (1986).
- [108] K. Werner, *N.N.*, (to be published).
- [109] V. B. Berestetsky, E. M. Lifshits, and L. P. Pitaevskii, *Relativistic Quantum Theory* (Pergamon Press, Oxford, U.K., 1969).
- [110] G. Lüpke, *Characterization of Semiconductor Interfaces by Second-Harmonic Generation*, Surf. Sci. Rep. **35**, 77 (1999).
- [111] C. Meyer, G. Lüpke, Z. G. Lu, A. Golz, H. Kurz, and G. Lucovsky, *Nonlinear Optical Spectroscopy of Si-Heterostructure Interfaces*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3107 (1996).

- [112] J. Amzallag, H. Benisty, S. Debrus, M. May, M. Eddrief, A. Bourdon, A. Chevy, and N. Piccioli, *2nd-Harmonic Generation as a Probe of Antiphase Domains in Layered GaSe Thin-Films on Si(111) Substrates*, Appl. Phys. Lett. **66**, 982 (1995).
- [113] M. Lei, J. Price, W. E. Wang, M. H. Wong, R. Droopad, P. Kirsch, G. Bersuker, and M. C. Downer, *Characterization of Anti-Phase Boundaries in Hetero-Epitaxial Polar-on-Nonpolar Semiconductor Films by Optical Second-Harmonic Generation*, Appl. Phys. Lett. **102**, 152103 (2013).
- [114] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1999).
- [115] P. D. Maker, C. M. Savage, R. W. Terhune, and M. Nisenoff, *Effects of Dispersion and Focusing on Production of Optical Harmonics*, Phys. Rev. Lett. **8**, 21 (1962).
- [116] A. Lerch, *Fs-Pulsformung und zeitaufgelöste optische Frequenzverdopplung an der GaP/Si(001)-Grenzfläche*, , Philipps-Universität Marburg, to be published.
- [117] Z. Marka, R. Pasternak, S. N. Rashkeev, Y. Jiang, S. T. Pantelides, N. H. Tolk, P. K. Roy, and J. Kozub, *Band Offsets Measured by Internal Photoemission-Induced Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. B **67**, 045302 (2003).
- [118] M. Lei, J. H. Yum, J. Price, T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, S. K. Banerjee, P. S. Lysaght, G. Bersuker, and M. C. Downer, *Spectroscopic Evaluation of Band Alignment of Atomic Layer Deposited BeO on Si(100)*, Appl. Phys. Lett. **100**, 122906 (2012).
- [119] D. M. Riffe and A. J. Sabbah, *Coherent Excitation of the Optic Phonon in Si: Transiently Stimulated Raman Scattering with a Finite-Lifetime Electronic Excitation*, Phys. Rev. B **76**, 085207 (2007).
- [120] J. P. Long, H. R. Sadeghi, J. C. Rife, and M. N. Kabler, *Surface Space-Charge Dynamics and Surface Recombination on Silicon(111) Surfaces Measured with Combined Laser and Synchrotron Radiation*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1158 (1990).
- [121] H. Sezen, E. Ozbay, O. Aktas, and S. Suzer, *Transient Surface Photovoltage in N- and P-Gan as Probed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **98**, 111901 (2011).
- [122] M. Copuroglu, H. Sezen, R. L. Opila, and S. Suzer, *Band-Bending at Buried SiO₂/Si Interface as Probed by XPS*, ACS Appl. Mater. Interfaces **5**, 5875 (2013).

- [123] B. F. Spencer, D. M. Graham, S. J. O. Hardman, E. A. Seddon, M. J. Cliffe, K. L. Syres, A. G. Thomas, S. K. Stubbs, F. Sirotti, M. G. Silly, P. F. Kirkham, A. R. Kumarasinghe, G. J. Hirst, A. J. Moss, S. F. Hill, D. A. Shaw, S. Chattopadhyay, and W. R. Flavell, *Time-Resolved Surface Photovoltage Measurements at N-Type Photovoltaic Surfaces: Si(111) and ZnO(10 $\bar{1}$ 0)*, Phys. Rev. B **88**, 195301 (2013).
- [124] T. Sjodin, C. M. Li, H. Petek, and H. L. Dai, *Ultrafast Transient Grating Scattering Studies of Carrier Dynamics at a Silicon Surface*, Chem. Phys. **251**, 205 (2000).
- [125] M. Marks, N. L. Zaitsev, B., C. H. Schwalb, A. Schöll, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, and U. Höfer, *Energy Shift and Wave Function Overlap of Metal-Organic Interface States*, Phys. Rev. B **84**, 081301 (2011).
- [126] A.-M. Constantinescu, *Carrier-LO-Phonon Interaction in Silicon*, Dissertation, University of Pittsburgh, 2010.
- [127] K. Ishioka, *Coherent LO Phonon-Plasmon Coupled Mode at GaP Surfaces*, Phys. Rev B (to be published).
- [128] M. Hase, M. Kitajima, S. Nakashima, and K. Mizoguchi, *Dynamics of Coherent Anharmonic Phonons in Bismuth Using High Density Photoexcitation*, Phys. Rev. Lett. **88**, 067401 (2002).
- [129] Y. Matsumoto and K. Watanabe, *Coherent Vibrations of Adsorbates Induced by Femtosecond Laser Excitation*, Chem. Rev. **106**, 4234 (2006).
- [130] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- [131] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Nonlocal Pseudopotential Calculations for Electronic-Structure of Diamond and Zincblende Semiconductors*, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
- [132] M. V. Hobden and J. P. Russell, *The Raman Spectrum of Gallium Phosphide*, Physics Letters **13**, 39 (1964).
- [133] Y. M. Chang, *Interaction of Electron and Hole Plasma with Coherent Longitudinal Optical Phonons in GaAs*, Appl. Phys. Lett. **80**, 2487 (2002).
- [134] G. Irmer, V. V. Toporov, B. H. Bairamov, and J. Monecke, *Determination of the Charge Carrier Concentration and Mobility in N-GaP by Raman-Spectroscopy*, Phys. Status Solidi B-Basic Res. **119**, 595 (1983).

- [135] M. Giehler and E. Jahne, *Effect of Damping on the Plasmon-Phonon Coupling in CdS and GaP*, **73**, 503 (1976).
- [136] G. Nilsson and G. Nelin, *Study of Homology between Silicon and Germanium by Thermal-Neutron Spectrometry*, Phys. Rev. B **6**, 3777 (1972).
- [137] W. L. Faust and C. H. Henry, *Mixing of Visible and near-Resonance Infrared Light in GaP*, Phys. Rev. Lett. **17**, 1265 (1966).
- [138] Z. F. Sui and I. P. Herman, *Effect of Strain on Phonons in Si, Ge, and Si/Ge Heterostructures*, Phys. Rev. B **48**, 17938 (1993).
- [139] P. H. Borchers, K. Kunc, G. F. Alfrey, and R. L. Hall, *Lattice-Dynamics of Gallium-Phosphide*, Journal of Physics C-Solid State Physics **12**, 4699 (1979).
- [140] F. Thompson and R. C. Newman, *Localized Vibrational Modes of Light Impurities in Gallium Phosphide*, Journal of Physics Part C Solid State Physics **4**, 3249 (1971).
- [141] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *The Effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman-Spectra of Crystalline Semiconductors*, Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [142] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter, Berlin, Deutschland, 1995).
- [143] Y. M. Chang, L. Xu, and H. W. K. Tom, *Observation of Local-Interfacial Optical Phonons at Buried Interfaces Using Time-Resolved Second-Harmonic Generation*, Phys. Rev. B **59**, 12220 (1999).
- [144] M. Marks, C. H. Schwalb, K. Schubert, J. GÜdde, and U. Höfer, *Quantum-Beat Spectroscopy of Image-Potential Resonances*, Phys. Rev. B **84**, 245402 (2011).
- [145] K. Ishioka, *private communication*, (2013).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Phänomenologische Darstellung der optischen Summenfrequenzerzeugung an einer Grenzfläche	2
2.1	Landkarte der Halbleiter und hochaufgelöste TEM-Aufnahme einer GaP/Si(001) Grenzfläche	6
2.2	Projektionen der Einheitszelle für die Diamantstruktur und den Zinkblendekristall	7
2.3	Modelle der Antiphasendomäne nach Beyer <i>et al.</i>	8
2.4	Elektronische Struktur von Silizium und Galliumphosphid; Logarithmische Ableitung der Reflektivität; Auswahl entnommen aus Landolt-Börnstein <i>et al.</i>	10
2.5	Mikroskopische Beschreibung der optischen Frequenzverdopplung . .	15
2.6	Rotationsanisotropie der Si(111)-Oberfläche nach Tom <i>et al.</i>	17
2.7	Rotationsanisotropie der Si(001)-Oberfläche nach Tom <i>et al.</i>	17
2.8	Messgeometrie mit den zugehörigen Koordinatensystemen nach Mauerer <i>et al.</i>	18
2.9	TRSHG für Si(111); RASHG für unterschiedliche Anregeintensitäten nach Shank <i>et al.</i>	26
2.10	Bandstruktur der Si(111)-Oberfläche; transientes SH-Signal der Si(111)-Oberfläche bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen nach Mauerer <i>et al.</i>	28
2.11	Transientes SH-Signal nach Tisdale <i>et al.</i> , konkurrierende Relaxationsprozesse	29
2.12	Transientes SH-Signal nach Park <i>et al.</i> , Ladungstransferprozesse . . .	30
2.13	Anregungsmechanismen zur Erzeugung kohärenter Phononen	34
3.1	Coherent Lasersystem	38
3.2	Schemata zur Verstärkung der Impulse	38
3.3	Optischer Aufbau RASHG und TRSHG	40
3.4	Zwei-Puls-Korrelation	42
3.5	Verarbeitung der Shakerdaten	45
3.6	Prinzip der metallorganischen Gasphasenepitaxie nach Oberhoff <i>et al.</i>	47
4.1	Skizze, RASHG GaP- und Si-Wafer	50

4.2	Skizze, RASHG verschiedener dünner GaP/Si Heteroschichten	52
4.3	SH-Intensität als Funktion der eingestrahlten Leistung für GaP-Wafer und dünne GaP/Si Heteroschichten	53
4.4	Anpassung der RASHG (CGM70)	55
4.5	Übersicht der Anpassungsparameter der RASHG	55
4.6	Simulation RASHG unter Variation des isotropen Beitrags	57
4.7	TEM-Aufnahmen dünner GaP/Si Heteroschichten, Modell Zwilling	59
4.8	TEM-Aufnahme eines planaren Defekts, Modell	60
4.9	Modell der Bandanpassung der Oberfläche	61
4.10	Modell der Bandanpassung der Heterostruktur	63
4.11	Aufsicht der rekonstruierten Siliziumoberfläche bei hohen Drücken	65
4.12	SH-Intensität als Funktion der Leistung und der GaP-Schichtdicke	67
4.13	RASHG als Funktion der GaP-Schichtdicke	69
4.14	Simulation RASHG unter Variation des anisotropen Beitrags	70
4.15	Anpassung der RASHG-Messungen als Funktion der GaP-Schichtdicke	71
4.16	Anpassungsparameter der RASHG-Messung als Funktion der GaP- Schichtdicke	71
4.17	Geometrisches Modell der Antiphasendomäne und TEM-Aufnahmen nach Beyer <i>et al.</i>	72
4.18	Simulation Hauptphase/Antiphas-Verhältnis als Funktion der Schicht- dicke	74
4.19	Oberflächenanteil der Antiphas als Funktion der GaP-Schichtdicke, zugehörige AFM-Aufnahmen	76
4.20	Modell der Mehrfachreflexion in einer dünnen Schicht, Phasenunter- schied verschiedener Feldkomponenten	77
4.21	Variation der Reflektivität und der Intensität des SH-Signals als Funk- tion der GaP-Schichtdicke im Vergleich zur Variation der Anpassungs- parameter	78
4.22	Absorption der zweiten Harmonischen als Funktion der Schichtdicke im Vergleich zur Variation der Anpassungsparameter	81
5.1	TRSHG-Vergleich, GaP- und Si-Wafer mit GaP/Si-Heteroschicht, An- rege-/Abfrageschema	84
5.2	Transiente lineare Reflektivität, FME0.83ML-LP	85
5.3	TRSHG, Variation der azimuthalen Orientierung, FME0.97ML	86
5.4	TRSHG, Variation der Anregeintensität, FME0.97ML; initiale Signal- änderung als Funktion des Leistung	87
5.5	TRSHG, Variation der Anregeintensität, FME0.83ML, FME0.83ML-LP	89
5.6	TRSHG, Variation der Anregeintensität, #16009	90
5.7	Normierte Darstellung (auf Hub): TRSHG, Variation der Proben-tem- peratur	92

5.8	TRSHG, Variation der Anregepolarisation, FME0.97ML; SH-Intensität als Funktion der Anregepolarisation	93
5.9	Normierte Darstellung: TRSHG, Variation des Anregepolarisation, FME0.97ML; SH-Intensität als Funktion des Anregepolarisation . . .	94
5.10	Lösungen der gekoppelten Differentialgleichungen; exemplarische Anpassung der TRSHG-Daten	96
5.11	Anpassung der TRSHG-Daten unter Variation der Anregeintensität, FME0.97ML; verschiedene Anteile der Anpassung	98
5.12	Intensitätsparameter der Anpassung als Funktion der Anregeintensität, FME0.97ML	99
5.13	Zerfallszeiten der Anpassung als Funktion des Anregeintensität, FME0.97ML	100
5.14	Vergleich der Anpassungsparameter und ausgewählte Anpassungen zweier Gap/Si-Heteroschichten, FME0.83ML, FME0.83ML-LP	101
5.15	Intensitätsparameter b der Anpassung für FME0.83ML, FME0.83ML-LP und FME0.97ML; zugehörige TEM-Aufnahmen	102
5.16	Intensitätsparameter als Funktion der Anregepolarisation	104
5.17	Ladungsverteilung; Zerfallsschema der elektronischen Anregung an der Grenzfläche	108
6.1	Skizze; CP-Messung an GaP-Wafer, Variation der eingestrahnten Leistung; FFT	114
6.2	Skizze; CP-Messung an GaP/Si-Heterostruktur, #16009, Variation der eingestrahnten Leistung; FFT	115
6.3	Bandstruktur GaP; Schematisches Energiediagramm einer n-dotierten GaP-Oberfläche	118
6.4	GaP-Wafer, Phononfrequenzen als Funktion der Plasmaintensität; LOPC-Frequenz, Variation der elektronischen Dämpfung	119
6.5	GaP/Si-Heterostruktur, #16009, Phononenfrequenzen als Funktion der Anregeintensität	121
6.6	Modell der transversalen und longitudinalen Schwingung des polaren Kristalls, resultierende Polarisation	122
6.7	GaP/Si-Heterostruktur, Phononenamplitude, Variation der Anregepolarisation	123
6.8	Modell zur Schwingungskonversion	126
6.9	Berechnung der Phononfrequenz als Funktion der Plasmafrequenz; Modell zur Bandanpassung	128
6.10	Reduktion der falschen P-P-Bindungen; Normierte Ladungsträgerdichte als Funktion der Schichtdicke für verschiedene APD-Grundflächen .	129
6.11	Phononenfrequenz als Funktion der Schichtdicke für verschiedene APD-Größen	130

6.12 TRSHG, SHG-CP, GaAs-Oxid Grenzfläche	134
A.1 Skizze Lasersystem (Pittsburgh) nach Monia <i>et al.</i>	141

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Parameter: Silizium und Galliumphosphid	12
2.2	Übersicht der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung in reduzierter Tensorform	19
2.3	Übersicht der Polarisierung zweiter Ordnung im Laborsystem	22
2.4	Nichtverschwindende Tensorelemente des Zinkblendekristalls nach Boyd <i>et al.</i>	25
2.5	Übersicht der Symmetrieklassen des Tensors vierter Stufe unter Anwesenheit eines elektrischen Feldes	25
3.1	Temperaturerhöhung durch Laserheizen	43
4.1	Übersicht der Beiträge zum RASHG-Signal	56
4.2	Übersicht der Variation der GaP-Schichtdicke	66
6.1	Raman-Auswahlregeln für einen Zinkblendekristall nach Cardona <i>et al.</i>	122
A.1	Paritäten der Festkörperbänder in Si und GaP	144
A.2	Energie möglicher optischer Übergänge in Si und GaP	145
A.3	Übersicht der vermessenen Proben und deren verwendete Abkürzungen	147

Liste der Publikationen

Veröffentlichungen

K. Klass, G. Mette, J. Güdde, M. Dürr, and U. Höfer

Second-harmonic microscopy for fluence-dependent investigation of laser-induced surface reactions

Phys. Rev. B **83**, 125116 (2011)

K. Brixius, A. Beyer, J. Güdde, M. Dürr, K. Volz, and U. Höfer

Second-harmonic generation as probe for structural and electronic properties of buried GaP/Si(001) interfaces

(Appl. Phys. Lett., in preparation)

K. Ishioka, K. Brixius, A. Beyer, W. Stolz, K. Volz, U. Höfer, and H. Petek

Coherent LO phonon-plasmon coupled mode at GaP surfaces

(Phys. Rev. B, in preparation)

K. Ishioka, K. Brixius, A. Beyer, W. Stolz, K. Volz, U. Höfer, and H. Petek

Carrier-phonon Dynamics at Buried Interfaces of GaP/Si(001)

(Ultrafast Phenomena 2014, conference paper)

Beiträge zu nationalen und internationalen Konferenzen und Seminaren

K. Klass, G. Mette, J. Güdde, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *SHG Microscopy for Femtochemistry Studies at Surfaces*

Winterschool on Ultrafast Processes in Condensed Matter

(Reit im Winkl, Germany, 2009)

K. Klass, G. Mette, J. Güdde, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *Fluence-dependent two-pulse correlation for electronically induced diffusion of O/Pt(111)*

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics

(Regensburg, Germany, 2010)

K. Klass, G. Mette, J. Gdde, M. Dürr, and U. Höfer

Poster: *Time-Resolved Investigation of Laser-Induced Diffusion by Second Harmonic Microscopy*

Materialforschungstag Mittelhessen
(Marburg, Germany, 2010)

K. Klass, G. Mette, J. Gdde, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *Second harmonic microscopy for time-resolved studies of femtochemistry at surfaces*

European Graduate College Seminar "Electron-Electron Interactions in Solids"
(Riezlern, Austria, 2010)

K. Klass, G. Mette, J. Gdde, M. Dürr, and U. Höfer

Poster: *Time-Resolved Investigation of Laser-Induced Diffusion by Second Harmonic Microscopy*

SFB 616 Workshop
(Kloster Schntal, Germany, 2010)
"Best Poster Award"

K. Klass, G. Mette, J. Gdde, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *Time-resolved investigation of laser-induced diffusion by SHG microscopy*
Winterschool on Ultrafast Processes in Condensed Matter
(Reit im Winkl, Germany, 2011)

K. Klass, J. Reimann, G. Mette, W. Stolz, K. Volz, and U. Höfer

Poster: *Optical Second-Harmonic Generation at the GaP/Si(001) interface*
DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics
(Dresden, Germany, 2011)

K. Klass, G. Mette, J. Gdde, M. Dürr, and U. Höfer

Poster: *Second-harmonic microscopy for fluence-dependant investigation of laser-induced surface reactions*

SAOT - Nonlinear Optics and Interfaces Workshop
(Erlangen, Germany, 2011)

K. Klass, G. Mette, J. Gdde, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *Time-resolved investigation of laser-induced diffusion by SHG microscopy*
Group seminar, Surface Dynamics Group of Prof. H. Petek
(Pittsburgh, USA, 2011)

K. Klass, J. Gdde, M. Dürr, and U. Höfer

Talk: *Optical Second-Harmonic Generation at the GaP/Si(001) interface*

European Graduate College Seminar “Electron-Electron Interactions in Solids”
(Rckeve, Hungary, 2011)

K. Klass, K. Ishioka, A. Beyer, W. Stolz, K. Volz, H. Petek, and U. Höfer

Talk: *Coherent Phonon Spectroscopy of the GaP/Si(001) interface*

Materialforschungstag Mittelhessen
(Marburg, Germany, 2012)

K. Klass, A. Beyer, J. Gdde, W. Stolz, K. Volz, and U. Höfer

Talk: *Time-resolved spectroscopy at the buried GaP/Si(001) interface*

Winterschool on Ultrafast Processes in Condensed Matter
(Reit im Winkl, Germany, 2013)

K. Klass, K. Ishioka, A. Beyer, W. Stolz, K. Volz, H. Petek, and U. Höfer

Talk/Poster: *Coherent phonons at GaP/Si(001) interface*

From the Witches Cauldrons in Material Science ’13
(Gosslar, Germany, 2013)

“*Specially Selected Young Scientist*”

K. Brixius, A. Beyer, J. Gdde, W. Stolz, K. Volz, and U. Höfer

Talk: *Time-resolved spectroscopy at the buried GaP/Si(001) interface*

International Conference on Optics of Surfaces and Interfaces (OSI 10)
(Chemnitz, Germany, 2013)

Wissenschaftlicher Werdegang

- 06/1992 – 03/2005 Schulausbildung:
Peter-Wust-Gymnasium, Wittlich
03/2005 Abschluss: Abitur
- 04/2005 – 02/2010 Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
- 01/2009 – 02/2010 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik:
Betreuer: Prof. Dr. U. Höfer
Thema: Untersuchung der laserinduzierten Diffusion von Sauerstoff auf einer gestuften Pt(111)-Oberfläche mittels orts aufgelöster optischer Frequenzverdopplung
02/2010 Abschluss: Diplom in Physik
- 03/2010 – 03/2012 Stipendiatin des Europäischen Graduiertenkollegs
Electron-Electron Interactions in Solids (GRK 790/3)
- seit 03/2010 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik
Betreuer: Prof. Dr. Ulrich Höfer
Thema: Nichtlineare optische Spektroskopie an der Galliumphosphid-Silizium(001)-Grenzfläche

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen herzlich bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich auf dem Weg dorthin unterstützt und begleitet haben:

Zunächst gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Höfer mein ganz besonderes Dankeschön für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die exzellenten experimentellen Bedingungen und die Ideen und Anregungen zur Interpretation und Durchführung der Experimente. Danke, dass Sie es mir ermöglicht haben meine Arbeit bei einer Vielzahl von Konferenzen zu präsentieren und zu diskutieren. Beim Forschungsaufenthalt in Pittsburgh konnte ich einen Blick über den Tellerrand wagen, ich fühle mich geehrt, dass ich einen Beitrag zum Aufbau dieser Kooperation leisten durfte. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Prof. Hrvoje Petek, Ph.D., für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, *thank you*, und an Kunie Ishioka, Ph.D., die mich in die Kunst der kohärenten Phononenspektroskopie eingeführt hat und immer Zeit für nicht nur fachliche Diskussionen hatte, *domo arigatō*. Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Prof. Dr. Michael Dürr, der mir in wöchentlichen Diskussionen hilfreiche Anregungen geben hat; er hat sich durchweg für meine Arbeit interessiert und ihr Kontinuität verliehen. Frau Prof. Dr. Kerstin Volz danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, die Diskussionen und Anregungen sowie dem Erstellen des Zweitgutachtens. Prof. Dr. Florian Gebhard und Prof. Ph.D. Hrvoje Petek danke ich für die Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Für die unmittelbare Beteiligung am Experiment danke ich Johannes Reimann und besonders Alexander Lerch, der sich als Masterand auch ins dunkle Laserlabor vorgewagt hat. Dr. Andreas Beyer und Dr. Jens Ohlmann sei für das Herstellen der Proben, das Charakterisieren mittels TEM, die unzähligen Gespräche und den stetigen Meinungsaustausch gedankt. Danke für die gute Zusammenarbeit.

Der ganzen Arbeitsgruppe möchte ich danken: Ich bedanke mich für die Hilfe und unendlich währende Geduld von Jens Güdde, die handwerklichen und praktischen Arbeiten von Manfred Preis und die stets verlässlichen organisatorischen Arbeiten von Stani Martini und Irene Dippel. Im Besonderen möchte ich meinen Mitdoktoranden danken, *vom alten Schlag* sind dies Dr. Nico Armbrust, Dr. Andreas Damm und Dr. Gerson Mette und *vom neuen Schlag* Marcus Lipponer, Andreas Namgalies, Johannes Reimann und Marcel Reutzel. Neben den wissenschaftlichen Diskussionen bereiteten mir auch die lustigen Kaffeepausen, Wein- und Bierproben und andere Aktivitäten in

diesem spannenden Lebensabschnitt immer viel Freude.

Meinen lieben Korrekturlesern, Alex, Irene, Klaus, Manuel, Susanne und Verena, sei von Herzen für das aufmerksame Lesen gedankt. Die vielen Freundschaften, die ich während meiner langen Zeit in Marburg schließen konnte, möchte ich nicht missen. Der Bande rund um Wiebke, André, Uwe, Martin, Nicolas, Elias und Gina danke ich für die schöne Zeit in Marburg. Ich bin gespannt, wo sich unsere Wege kreuzen werden; die Zeit mit euch war legendär. Ich danke meinen liebsten Mitbewohnerinnen Wiebke, Geli und Leona für ein entspanntes Zuhause, wo die Physik auch mal ruhen kann.

Der größte Dank gebührt meiner Familie: Meinen Eltern, Christa und Josef, und meinen „großen“ Schwestern, Stephanie und Verena, danke ich von ganzem Herzen. Ihr habt nie an mir gezweifelt und mich in jeglicher Hinsicht in all meinen Überlegungen unterstützt. Meinen Schwagern, meiner Schwägerin Susanne, Schwiegereltern sowie der *next generation*, Leo, Alicia, Clara und Benedikt, danke ich dafür, dass sie mich immer wieder auf andere Gedanken bringen.

Lieber Manuel, du bist das Beste was mir je passiert ist. Dafür, dass du immer für mich da bist und mich in all meinen Vorhaben unterstützt und mir so viel Vertrauen und Liebe entgegenbringst, danke ich dir von ganzem Herzen.

VIELEN DANK!



SFB 1083

Structure and Dynamics
of Internal Interfaces

Für die finanzielle Unterstützung gilt mein Dank insbesondere dem Sonderforschungsbereich *Structure and Dynamics of Internal Interfaces* (SFB 1083) sowie dem *Graduiertekolleg Electron-Electron Interactions in Solids* (GRK 790/3).